Ausgegeben am 30. August 1950

BAND 118 JULI 1950 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ der Kolloid-Gesellschaft für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY OCT 25 '50

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg

Wolf, F. und F. Sauerwald, Oberflächenspannungsversuche VI. Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung (mit 5 Abb.) 1

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Rögener, H., Zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten nach einem Interferenzverfahren mit 4 Abb.) 10

Manegold, E. (Höxter/W.), Freie und erzwungene Schwebungen. Teil I (mit 4 Abb.) 11

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim, Brenz), Quellen und Lösen von Kasein . . 26

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim, Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern 28

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung Teltow-Seehof

Pupke, H. (Greifswald), Bemerkungen zu den Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens 33

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Schwaben, R. und H. Umstätter, Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI. Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung (mit 24 Abb.) 38

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Neumünster/H.), Über den Binnendruck 55

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und Physikal. Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Jenckel, E. und R. Heusch, Weichmacherwirkung und innere Beweglichkeit des Weichmachermoleküls 56

Bücherbesprechungen 57

Referate:

I. Grenzschichtforschung 59

II. Film- und Fadenforschung 60

III. Kolloidforschung 61

IV. Methoden, Apparate, Analyse 62

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 64

VI. Biochemie und Medizin 64

VII. Technische Kolloidforschung 66

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster/H.), Bemerkungen zur Kavitation

v. Borries, B. (Düsseldorf), Ein magnetostatisches Elektronenschattenmikroskop als Elektronenbeugungsröhre.

Goldstein, K. R. (Berlin), Gelbildung der Polyvinylchloride

—, Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride.

Gruner, E. und R. E. Vogel (Clausthal-Zellerfeld), Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung.

Jenkel, E. und E. Klein (Aachen), Über das Kristallisieren des Polyurethans

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

Manegold, E. (Höxter), Freie und erzwungene Schwebungen. 2. Teil.

Neudert, W. (Berlin), Versuche über einen Tropfen-Ausbreitungstest zur Charakterisierung von Benetzungserscheinungen

Srivastava, A. M. (Allahabad), Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen.

Stauff, J. (Frankfurt/Main-Höchst), Beiträge zur Thermodynamik kolloider Systeme.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen. **Wissenschaftliche Kurzberichte,** die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

66 19282

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 118 Juli 1950 Heft 1

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg

Oberflächenspannungsmessungen VI[1]) Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung

Von F. Wolf und F. Sauerwald

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1950)

Bei der theoretischen Ableitung der Auswertungsformel für die Methode des maximalen Blasendrucks wird gewöhnlich eine unendlich dünne Wand der Kapillaren vorausgesetzt. Im Falle gut benetzender Flüssigkeiten schafft diese Voraussetzung meist keine Schwierigkeiten, da die Blasenbildung mit ziemlicher Sicherheit an einer inneren scharfen Kante der Kapillare erfolgt. Ein Problem entsteht offenbar bei schlecht benetzenden Flüssigkeiten, und es wurde für die extrem schlecht benetzenden Metalle früher[1])[2]) schon wahrscheinlich gemacht, daß die Blasenbildung am äußeren Rand der Kapillarenendfläche erfolgt. Es blieb zu untersuchen, ob analoge Beobachtungen bei mittlerer und schwacher Benetzungsfähigkeit zu machen sind.

Die untersuchten Systeme und die Apparatur

Zu einer mittleren Benetzungsfähigkeit konnte man vor allem hoffen, durch Wahl geeigneten Kapillarenmaterials zu kommen. Es sollte ferner auch der Gesichtspunkt des Einflusses hoher Dichte beachtet werden, die für die Druckverhältnisse an der Kapillarenwand vielleicht nicht ohne Bedeutung ist. In Tabelle 1 sind unter gleichzeitiger Angabe gemessener Randwinkel ϑ, welche ein Maß für die Benetzung sind, die verwendeten Materialien aufgeführt. Der Randwinkel wurde aus den mit der Steighöhenmethode gefundenen Benetzungsspannungen b bei mangelnder Benetzung im Vergleich zur Oberflächenspannung σ gefunden.

Tabelle 1

Kapillarsubstanz	Meßflüssigkeit	Dichte	b in dyn/cm	σ 18° dyn/cm	ϑ
Silikon	Wasser	1	— 8,16	72,8	96,4
Silikon	Wasser	1	— 7,7	72,8	96,1
Silikon	Thallium-formiatlösung	4,06	— 16,95	87,3	101,2
Silikon	Thallium-formiatlösung	4,06	— 20,65	87,3	103,7
Silikon	Barium-Hg-Jodidlösung	3,5	— 8,63	77,3	96,4
Paraffin	Wasser	1	— 18,15	72,8	104,5
Ceresin	Wasser	1	— 23,4	72,8	108,8
Ceresin	Thallium-formiatlösung	4,06	— 25,0	87,3	106,7
Ceresin	Thallium-formiatlösung	4,06	— 25,3	87,3	106,8
Ceresin	Thallium-formiatlösung	4,06	— 24,4	87,3	106,2
Ceresin	Barium-Hg-Jodidlösung	3,5	— 14,7	77,3	101,0

Der Randwinkel wird errechnet aus der Beziehung $\cos\vartheta = \frac{b}{\sigma}$, wobei σ die Oberflächenspannung und ϑ den Randwinkel darstellen. Die Steighöhe in der Kapillare wurde mittels Kathetometer abgelesen. Die Temperatur der Meßflüssigkeiten betrug 18°.

Über die Temperaturabhängigkeit des Randwinkels gibt Tabelle 2 für Wasser als Meßflüssigkeit Auskunft.

In Tabelle 3 sind die schweren Flüssigkeiten, bei letzteren z. T. mit neu gemessenen Werten die Oberflächenspannung an benetzten Kapillaren genannt.

Die Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung war ähnlich den früher[1]) beschriebenen. Soweit Glaskapillaren verwendet wurden, wurden sie ebenfalls wie früher hergestellt und gereinigt.

[1]) V. Mittelg. s. Z. anorgan. u. allgem. Chem. **223**, 84 (1935) und vorhergehende Abhandlungen.
[2]) Es ist auch für die jetzt vorliegende Problemstellung nicht unwichtig, daß frühere Messungen von uns neuerdings von G. Becker, F. Harders, H. Kornfeld zufriedenstellend bestätigt werden konnten. Arch. Eisenhüttenwesen **20**, 363 (1949).

Tabelle 2

Kapillarrohr (Glas), mit heißer Chromschwefelsäure behandelt $r = 0{,}0272$ cm		Kapillare mit Silikonüberzug $r = 0{,}0272$ cm	
t^0		t^0	
25	6° 0′	27	104° 20′
28	0°	29	104° 25′
		34	104° 40′
		37	104° 45′
		40	105° 18′
		44	105° 45′
		46	106° 0′

Tabelle 3

Dichte und Oberflächenspannungen schwerer Flüssigkeiten

Substanz	Dichte (18°)	Oberflächenspannung (18°) dyn/cm
Bromoform	2,89	40,8
Azethylentetrabromid	3,0	48,5
Barium-Hg-Jodidlösung	3,5	77,4
Thalliumformiat-malonatlösung	4,06	87,5

Versuchsergebnisse

a) Paraffinkapillaren/Wasser

Glaskapillaren wurden zur Bildung eines Überzuges in geschmolzenes reines Paraffin eingetaucht. Der innere und äußere Umfang der paraffinierten Kapillarenspitze blieben definiert kreisförmig, nur auf den vorher planen Vorderflächen zeigten sich kleine Paraffinaufwölbungen.

Die Meßergebnisse[3]) sind in Tabelle 4, Versuch 1—3 wiedergegeben.

Tabelle 4

Paraffin/Wasser

Vers.-Nr.	Art der Überzugsherstellung	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_i	σ_a	Meßtemp.
1	geschmolzenes Paraffin	40	53	3	6,65	62,3	82,5	18°
2	geschmolzenes Paraffin	40	54	3	6,9	64,7	87,5	18°
3	geschmolzenes Paraffin	40	54	3	7,1	66,7	90,0	18°
6	gegossenes Paraffin	78–80	230	3	3,05	53,8	155,0	12°
8	an Paraffingesättigte Ätherlösg.	59	85	3	4,8	65,1	93,7	15°
12	an Schwefelkohlenstoff gesättigte Ätherlösg.	65	90	3	4,5	66,9	92,6	13°

[3]) Von identischen Meßergebnissen ist hier und im folgenden gewöhnlich nur ein Beispiel angeführt.

Es bedeuten:

$\varnothing_i$ = innerer Kapillarendurchmesser in $^1/_{100}$ mm.
$\varnothing_a$ = äußerer Kapillarendurchmesser in $^1/_{100}$ mm.
ET = Eintauchtiefe der Kapillarenspitze in die Flüssigkeit in mm.
dh = abgelesener Druck am Manometer in cm Wassersäule.
σ_i = Oberflächenspannung in dyn/cm bei Verwendung des inneren Kapillarendurchmessers.
σ_a = Oberflächenspannung in dyn/cm bei Verwendung des äußeren Kapillarendurchmessers.

Weder bei Verwendung des inneren noch des äußeren Wertes für r entspricht der Meßwert dem zu erwartenden Betrage von σ für Wasser ($\sim$72 dyn/cm). Die mikroskopische Beobachtung des Abreißvorganges zeigt, daß sich die Blase zunächst vom inneren Umfange der Kapillarenspitze her entwickelt, sich dann auf die Wölbung ausdehnt und erst vom Grat in der Mitte abreißt. Dem würde also ein Radius entsprechen, der zwischen dem inneren und äußeren liegt.

Wenngleich bei den Versuchen 1—3 die Vergrößerung des Blasendurchmessers auch mit den geringen Neigungen der Kapillarenendfläche zum Teil zusammenhängen kann, so zeigt doch der beobachtete Abreißvorgang der Blasen in die erwartete Richtung. Eine Reihe weiterer Variationen in der Herstellung des Paraffinüberzuges zeigten ein ähnliches Ergebnis (s. Tabelle 4).

In den folgenden Versuchen kamen Kapillarenspitzen aus Papier zur Anwendung, die das geschmolzene Paraffin oder das Paraffinöl aufsaugen konnten. Die Randverhältnisse solcher Papierspitzen waren nach einiger Übung in ihrer Herstellung gut definiert. Verwendung fanden ein Ölpapier von 0,08 mm Dicke, sowie Pergamentpapier mit 0,04 mm Stärke. Besonders die Kapillaren des letzteren zeichneten sich durch scharfe Innenränder aus. Da das Paraffin auch in das Papier eindringen konnte, fielen die bisher so störenden Wulstbildungen auf der Kapillarenvorderfläche weg. Die einzelnen Herstellungsarten der Spitzen und Beispiele der dazugehörigen Meßergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Hier kommen überwiegend normale Werte σ_i heraus, Gratbildung war hier weniger ausgeprägt, doch wurden auch σ_i-Werte beobachtet, die tiefer als normal lagen.

Die bisherigen Versuche machen es wahrscheinlich, daß an paraffinierten Kapillaren, die einen dichten, wenn auch nicht völlig

Tabelle 5

Paraffinpapier/Wasser

Vers.-Nr.	Art der Überzugsherstellung	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_i	σ_a	Meßtemp.
17	Papier und Paraffinöl	64,5	85	3	4,95	73,5	96,9	12°
20	Papier und Paraffinöl	80,0	120	3	3,65	65,7	98 5	15°
22	Ölpapier und Paraffinöl	75,5	118	3	3,85	65,7	102,7	16°
30	Pergamentpapier und geschmolzenes Paraffin	86,0	100	3	3,70	71,9	83,4	18°

glatten und ebenen Überzug bilden, die Blasenbildung wegen der schlechten Benetzung nicht am inneren Kapillarenrande zu erfolgen braucht, sondern daß eine Auswanderung des Blasenrandes auf der Kapillarenendfläche nach außen erfolgen kann.

b) Ceresinkapillaren/Wasser und Thalliumformiat/Malonatlösung

An Stelle des Paraffins gelangte für die folgenden Versuche reines Ceresin als Kapillarenoberfläche zur Verwendung, da dieses glattere und feinteiligere Überzüge auf Glaskapillaren liefert. Wie Tabelle 1 zeigt, ist auch der Randwinkel Ceresin/Wasser etwas größer als der für das System Paraffin/Wasser.

Das geschmolzene Ceresin auf der Vorderfläche einer Glaskapillare konnte beim Erstarren auf einer Glasplatte völlig eben gedrückt werden. Gleichzeitig verhinderte dabei eine lange eingeschobene Glasspitze das Verstopfen des Kapillareninneren.

Mit Wasser als Meßflüssigkeit zeigte die mikroskopische Beobachtung des Abreißvorganges, daß sich die Blasen zwischen dem inneren und dem äußeren Kapillarenumfange mit ständig sprunghaft wechselndem Abreißdurchmesser entwickeln. Entsprechend änderten sich dabei auch die zum Ablösen der Blasen erforderlichen Manometerdruckwerte. Für letztere ließ sich durch die mikroskopische Abschätzung des jeweiligen Blasendurchmessers mit erheblicher Annäherung nachweisen, daß die Beziehung $p_{max} = \frac{2\sigma}{r}$ auch für solche wechselnde Blasenabreißvorgänge ihre Gültigkeit behält. Im einzelnen wird der Ablauf dieser unterschiedlichen Blasenbildungen beim System Silikon/Wasser genau beschrieben werden. An Ceresinkapillaren konnten schließlich Blasenbildungen mit ausgewandertem Blasenrand festgestellt werden, für welche auf Grund der beobachteten Druckwerte die gewöhnliche Gleichung keine Gültigkeit mehr besaß. Dabei entwickelte sich die Blase am inneren Umfange ohne abzureißen, kroch mit ihren Haftstellen langsam auf die Kapillarenendfläche über und vergrößerte sich dort ohne sprunghafte Änderungen bis zum Abreißen am äußeren Umfange. Der Grund für dieses Verhalten war nicht zu ermitteln.

Die Versuche mit Ceresinkapillaren und Wasser als Meßflüssigkeit zeigen ebenfalls, daß bei schlecht benetzenden Systemen ($\vartheta > 90°$) der Blasenabreißvorgang nicht nur am inneren Kapillarenumfange stattfindet, sondern sich auch ganz unterschiedlich zwischen den beiden Kapillarenrändern vollziehen kann. Voraussetzung für das Gelingen dieses Effektes sind allerdings gut definierte Kapillaren mit einer völlig ebenen Endfläche.

c) Kunststoff-Kapillaren/Wasser

Von Interesse erschien auch das Verhalten von Kapillaren aus Kunststoffen gegenüber Wasser, soweit sie schlecht benetzt werden. Zur Messung gelangten Kapillaren aus reinem Perlon und Plexiglas, sowie auf Glas gebrachte Überzüge von Igelit PC 10 und einem Lack. Die Perlon- und Plexiglasspitzen konnten aus einem Stück auf der Drehbank hergestellt werden. Als Lösungsmittel für Igelit eignete sich Methylenchlorid, für den Lack Azeton. Die Überzugsherstellung erfolgte wie oben schon beschrieben. Die Meßergebnisse stehen in Tabelle 6.

Tabelle 6

Vers. Nr.	Kapillarenart	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}	$t°$
38	Perlon	54,5	104	3	5,75	72,7	12
39	Plexiglas	65,0	106	3	4,85	72,5	12
40	Lack	73,0	135	3	4,4	73,4	13
42	Igelit	40,5	58	3	7,55	72,0	13

Wie die normalen Werte für σ zeigen, und auch die mikroskopische Beobachtung des Abreißvorganges bestätigte, erfolgt das Ablösen der Blasen hierbei am inneren Kapillarenrande, der Randwinkel hat wohl in keinem Falle 90° überschritten.

d) Silikonkapillaren/Wasser

Silikon kann auf Glas Schichten von nur wenigen Moleküldurchmessern bilden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, solche Silikonüberzüge auf Glas herzustellen. Eine besteht darin, daß die Kapillare öfters in eine Lösung getaucht wird, welche 0,02% der betreffenden Organosiliziumverbindung in niedrig siedendem Petroläther enthält. Anschließend an diese Benetzung wird zur Polymerisation und zur Verbindungsbildung mit dem Glas noch einige Zeit auf bestimmte Temperaturen an der Luft erhitzt (Gordon,

Barry usw.)[4]). Die andere Methode wurde von Norton[5]) beschrieben. Dabei werden die Glasoberflächen den Dämpfen der Halogensilane ausgesetzt. Letztere hydrolisieren durch die dünne Wasserschicht, welche sich durch Kondensation der atmosphärischen Feuchtigkeit auf jedem Gegenstand befindet. Anschließend wird auch hier zur endgültigen Bildung eines festen Überzuges erhitzt.

Sowohl die Lösungsaufbringung, als auch die Dampfbehandlung kam bei den folgenden Versuchen in Anwendung. Zur Verfügung standen ein „Silikonöl"[6]), sowie Dichlordimethylsilan. Das Öl stellte das Hydrolyseprodukt einer Methylhalogensiliziumverbindung dar und hatte das Molekulargewicht von etwa 600. In Petroläther löste es sich gut auf. Dichlordimethylsilan ist für den Aufdampfprozeß besonders gut geeignet. Es hat als Flüssigkeit einen hohen Dampfdruck, als Dimethylsiloxanpolymere zeigen seine durch Erhitzen hergestellten Überzüge hohe thermische Stabilität. Letztere Eigenschaft ist für die Ausbildung des Randwinkels gegen Wasser von Wichtigkeit. Hunter z. B.[4]) zeigte für Dimethylsiloxanpolymere eine Abhängigkeit des Randwinkels gegen Wasser von der Erhitzungstemperatur auf.

Die eigene Nachmessung (Tabelle 1) ergab in guter Übereinstimmung den Winkel von 96,5° (Hunter 92°) bei einer Erhitzungstemperatur von 180°.

Äußerlich konnte den Kapillaren keine Überzugsbildung angesehen werden. Aber die Nichtbenetzbarkeit gegen Wasser war sofort augenfällig.

Tabelle 7

Silikon-Wasser

Vers.-Nr.	Herstellungsart	t^0	Zeit der Nachbehandlung	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	$ET\,dh$	σ_{innen}	Meßtemp.
46	1 proz. Lösung in Petroläther	120	40 Min.	38,4	63	3 7,87	71,2	18°
48	reines Öl dünn aufgetragen	120	40 Min.	29,0	52	3 10,4	71,8	18°
50	Aufdampfen von Dichlordimethylsilan	140	40 Min.	37,8	55	3 8,0	71,3	18°
56	1 proz. Lösung in Petroläther	140	45 Min.	26,0	46	3 11,2	69,5	17,5°
57	Aufdampfen von Dichlordimethylsilan	140	30 Min.	23,0	65	3 12,15	66,9	17,5°

[4]) Hunter, Gordon, Barry, Heyde u. Heidenreich, Ind. u. Eng. Chem. **1947**, 1389 bis 1395.

[5]) Norton, Hinweis auf diese Literaturstelle bei [4]).

[6]) Die chemischen Werke Buna stellten diese Substanz freundlicherweise zur Verfügung. Typenbezeichnung des Werkes: V 289.

An diesen relativ weiten Kapillaren, deren Schicht außerdem eine relativ schwache Nachbehandlung erfahren hatte—, in Tabelle 7, Versuch 45—57 ist eine Übersicht der ersten Ergebnisse angeführt — wurde ein Endwert der Oberflächenspannung unter Verwendung von ϕ_i erhalten, der im Mittel mit 71,3 dyn/cm nur ein wenig unter dem normalen Wert liegt.

Diesen Endwert von etwa 71,3 dyn/cm erhielt man jedoch nicht bei den ersten Blasenbildungen, wenn die silikonierten Kapillaren unmittelbar nach der Abkühlung von ihrer Nachbehandlung durch Erhitzen zur Messung gebracht wurden. Die Oberflächenspannung steigt nur langsam, in der Zeit von etwa 10 Minuten, bis zu ihrem Endwert von etwa 71,3 dyn/cm an. Außerdem mußte dabei eine gewisse Blasenbildungsgeschwindigkeit eingehalten werden, sonst riß die Blase bei einem noch tiefer gelegenen Wert für σ ab. Z. B. begann in Versuch 54 die erste Blasenablösung bei 6,9 cm Wasserdruck (entsprechend einem Wert von σ: etwa 51 dyn/cm) und erreichte schließlich nach vielen unterschiedlichen Zwischenwerten die Höhe von 9,6 cm, die dann auch konstant blieb. Läßt man die Silikonkapillaren aber erst mindestens 20 Minuten nach dem Abkühlen an der Luft liegen oder mißt die Oberflächenspannung nach anfangs erhaltenen kleinen Werten nach derselben Zeit wieder nach, dann wird bei vielen der konstant bleibende Endwert der Druckablesung erhalten. Andere erreichen ihn erst nach 2 bis 3 Tagen.

Wurde mit einfachen Glaskapillaren nach längerer Erhitzungsdauer auf 140° gleich nach ihrer Abkühlung die Oberflächenspannung des Wassers bestimmt, so ergab sich in keinem Falle ein Abweichen vom Mittelwerte σ = etwa 72,5 dyn/cm.

Eine zweite Beobachtung bei diesen Versuchen betraf einen Unterschied im Bildungsvorgange der Blasen an den Kapillarenspitzen. Bei einfachen Glaskapillaren z. B. schiebt sich die Trennungsfläche Wasser/Gas bei jeder Blasenbildung von neuem aus dem Kapillareninneren bis an den inneren Rand heran und passiert diesen dann beim endgültigen Erreichen sehr schnell. Silikonierte Kapillaren dagegen bilden ihre Blasen vom inneren Umfange der Spitze aus, und die Grenzfläche Flüssigkeit-Gas fällt nach dem Abreißen nicht wieder in das Innere der Kapillare zurück (Abb. 1a, b).

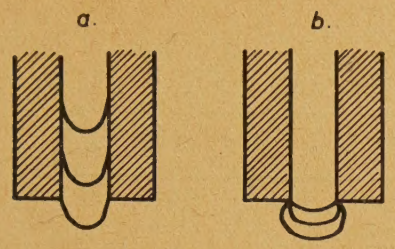


Abb. 1 Bildungsvorgang von Blasen

Abgesehen von den eben geschilderten Besonderheiten ließen die Versuche der Tabelle 7 keinen Hinweis in der Richtung erkennen, daß z. B. wie bei Paraffin und Ceresin eine Auswanderung des Blasenrandes erfolgt. Im weiteren Verlauf wurden auch engere Kapillaren verwendet. Die Herstellung der Silikonüberzüge erfolgte dabei über Dichlordimethylsilan durch 60 Minuten langes Erhitzen auf 190°. Mit den Kapillaren wurde gleich nach ihrer Erkaltung gemessen. Die mikroskopische Beobachtung des Abreißvorganges zeigte im Gegensatz zu demjenigen der Kapillaren mit größerem Innendurchmesser mit schwächerer Nachbehandlung, daß die Haftstellen der Blasen zwischen dem inneren und äußeren Kapillarenumfange hin- und hersprangen. Dabei stellten sich je nach dem veränderlichen Blasendurchmesser auch die Druckwerte am Manometer anders ein.

Viele Blasen sprangen oft nicht ganz bis auf die beiden Außenkanten über, sondern nur bis zu beliebigen Stellen auf der Kapillarenendfläche. Der genaue Abreißvorgang gestaltete sich oft wie folgt: Die Blase entwickelt sich am inneren Umfange gleich von Anfang an größer und aufgewölbt, wird stark überstehend und reißt ab unter einem Druckwerte, der sein Maximum noch nicht erreicht hat (Abb. 2a).

Unmittelbar nach dem Abreißen der Blase kann ihre Haftstelle auf der Kapillarenendfläche bis zum äußeren Rande überspringen (Abb. 2b). Der Haftkreis kann auch jede beliebige Lage auf der Kapillarenendfläche haben, wobei überstehende und nicht überstehende Blasen möglich sind.

Es ist nicht immer unbedingt notwendig, daß eine neuentstehende Blase bei steigendem Manometerdruck nach Abb. 3a das erste Mal am inneren Umfange abreißen muß. Es wurden Ablösevorgänge beobachtet, bei denen die Blase gleich von Anfang an die Form z. B. der Abb. 2c hatte und diese auch bei oftmaligem Abreißen beibehielt.

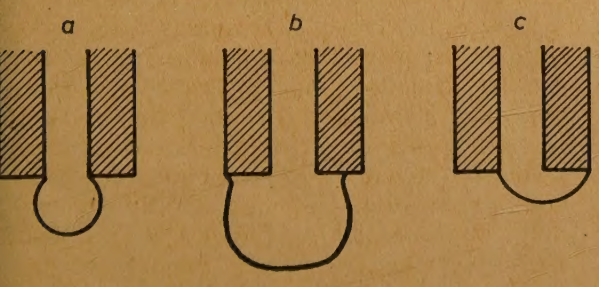


Abb. 2 Abreißvorgang von Blasen

Es wurden auch die Druckwerte für einzelne Abreißformen gemessen, um zu prüfen, ob die gewöhnliche Gleichung für sie Gültigkeit besitzt. Die entsprechenden Blasenradien konnten auf Grund der Ausmessungen der Kapillare und der mikroskopischen Beobachtung der Blasenform geschätzt werden. Tabelle 8 gibt für diese Überprüfung die Ergebnisse wieder. (Versuch 58, 59).

Tabelle 8

Silikon-Wasser

Vers.-Nr	Temp.	Zeit der Nachbehandlung	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	Meßtemp.	ET	dh	Haftranddurchmesser*)	σ
58	180°	60Min.	20,0	50,0	14°	3	10,7	29	σ_{29}: 73,8
59	180°	60Min.	20,0	50,0	14°	3	11,6	26	σ_{26}: 71,8

Man erkennt, daß im Rahmen der Fehlergrenze die Übereinstimmung zwischen den gefundenen (73,8; 71,8) und den zu erwartenden Werten ($s = 72{,}5$ dyn/cm) der Oberflächenspannung des Wassers befriedigend ist.

Auch die Versuche mit Silikonkapillaren und Wasser als Meßflüssigkeit bestätigen die Erwartungen, daß bei schlecht benetzenden Systemen ($\vartheta > 90°$) der Abreißvorgang der Blasen an beliebigen Stellen der Kapillarenwandfläche vonstatten gehen kann.

Ein Grund dafür, daß ein Auswandern des Haftrandes nur bei relativ engen Kapillaren erfolgt, kann mit Sicherheit nicht angegeben werden. Es wäre denkbar, daß er ganz banal ist und darin liegt, daß bei weiten Rohren die Silikonüberzüge an den Kanten der Endfläche auf Grund von Schrumpfungsvorgängen, die bei weiten Rohren stärker sein müssen, nicht mehr ganz dicht sind und daher hier Benetzung eintritt. Ferner könnte vor allem ein Randwinkeleinfluß vorliegen, da die engeren Kapillaren auf höhere Temperatur erhitzt waren, und damit die Randwinkel steigen.

*) Die Zahlen bedeuten die Abmessungen in $^1/_{100}$ mm.

Tabelle 9

Silikon- und Glaskapillaren mit Bromoform und Azetylentetrabromid als Meßflüssigkeiten

Vers.-Nr.	Meß-temp.	Meß-flüssigkeit	Kapillaren-material	Temp.	Zeit der Nachbeh.	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}
62	13°	Bromoform	Glas	—	—	35	76	3	5,63	40,8
63	13°	Bromoform	Silikon	die Kapillaren lagen schon 2 Tage an der Luft		26	—	3	7,27	40,8
67	15°	Bromoform	Silikon	140°	45 Min.	35,5	—	3	5,36	39,1
70	16,5°	Azetylen-tetrabromid	Glas	—	—	23,6	57	3	9,2	48,1
72	17°	Azetylen-tetrabromid	Silikon	150°	45 Min.	43,3	—	3	5,25	46,2

e) Silikonkapillaren/schwere Flüssigkeiten

Um die bisherigen Versuchsergebnisse zu erweitern, wurden im folgenden die relativ schweren Flüssigkeiten Bromoform, Azetylentetrabromid, Thalliumformiat/malonatlösung und Bariumquecksilberjodidlösung unter den gleichen Gesichtspunkten wie vordem untersucht.

Sämtliche Präparate stammten von E. Merck. Die beiden erstgenannten bilden sowohl mit einfachen Glaskapillaren, als auch mit Silikonüberzügen einen spitzen Randwinkel, während die beiden anderen Silikonschichten nicht benetzten.

Von jeder Flüssigkeit wurde die Oberflächenspannung gegen einfache Glaskapillaren als auch gegen solche mit einem Silikonüberzug gemessen. Eine besondere Trocknung der beiden Substanzen vor der Messung erfolgte nicht. Für Bromoform und Azethylentetrabromid werden die Messungen in Tabelle 9 angegeben.

Für Azetylentetrabromid bestimmte G. Jaeger den Oberflächenspannungswert ebenfalls nach der Methode des maximalen Blasendruckes zu $\sigma_{15}{}^0 = 48{,}7$ dyn/cm (eigener Versuch 65: $\sigma_{16{,}5}{}^0 = 48{,}6$ dyn/cm). In allen Literaturstellen konnte für Bromoform nur der einzige Wert von $\sigma_{20}{}^0 = 51{,}0$ dyn/cm aufgefunden werden (Oppenheimer; gemessen nach der Steighöhenmethode in Kapillaren). Die eigenen Meßergebnisse liegen um nahezu 10 dyn/cm niedriger (Versuch 60: $\sigma_{11}{}^0 = 41{,}0$ dyn/cm). Möglicherweise wurde ein einmaliger Druckfehler des Wertes in allen folgenden Literaturangaben übernommen. Etwas Besonderes ergaben unsere Zahlen sonst nicht.

Im Gegensatz zu Bromoform und Azetylentetrabromid bilden Bariumquecksilberjodidlösung und Thalliumformiat/malonatlösung mit Silikonkapillaren einen stumpfen Randwinkel. Die Oberflächenspannungswerte für die letzten beiden Flüssigkeiten sind in Tabelle 10 nach gleicher Art wie die Tabelle 9 zusammengestellt.

Es ist bemerkenswert, daß bei allen Versuchen mit Silikonkapillaren der Tabelle 10 ein „Springen" der Blasenhaftstellen zwischen den beiden Kapillarenrändern im Sinne von Figur 3 nicht

Tabelle 10

Silikon- und Glaskapillaren mit Bariumquecksilberjodid- und Thalliumformiat/malonatlösung als Meßflüssigkeit

Vers.-Nr.	Meß-flüssigkeit	Kapillarenmaterial	Zeit	Temp. d. Nachbeh.	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}
74	Barium-Hg-Jodidlösung	Glas	—	—	36,0	66	3	9,83	77,4
76	Barium-Hg-Jodidlösung	Silikon	30 Min.	180°	42,5	72	3	8,3	75,6
78	Thalliumformiat-malonatlösung	Glas	—	—	31,5	57	3	12,57	87,5
80	Thalliumformiat-malonatlösung	Silikon	30 Min.	180°	43,5	70	3	9,22	85,3

Meßtemperatur für diese Versuche: 17°.

auftritt, auch hier sind relativ große Kapillarendurchmesser vorhanden, die Nachbehandlung der Überzüge ist auch hier schwächer wirkend als in den nächsten Versuchen.

Besitzen dagegen die Silikonkapillaren einen wesentlich geringeren Innendurchmesser als 30/100 mm, (z. B. ϕ_{innen} : 23/100; ϕ_a : 45/100 mm), bei gleichzeitiger intensiverer Nachbehandlung, dann treten auch hier wieder die gleichen Änderungen in der Blasenabreißform auch bei Thalliumformiat/malonatlösung auf, wie sie beim Wasser schon beschrieben sind. Die Versuche 82 bis 84 in Tabelle 11 lassen erkennen, daß bei Verwendung der entsprechenden Radien die Gleichung auch in Thalliumformiat/malonatlösung für die wechselnden Blasenabreißformen ihre Gültigkeit behält.

Der Einfluß der mangelnden Benetzung wird also auch hier deutlich.

Tabelle 11

Silikonkapillaren / Thalliumformiat / malonatlösung

Herstellung des Silikonüberzuges über Dichlordimethylsilan. Nachbehandlungszeit und -Temperatur: 60 Min., 190°. Meßtem.: 17°.

Vers.-Nr.	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ	Haftrand durchmesser
82	23	43	2,5	9,85	σ_{39}: 84,7	39
83	18	64	2,5	12,25	σ_{31}: 85,5	21
84	14	23	3	22,0	σ_{18}: etwa 91	18

Durch Versuche mit nach oben gerichteten Kapillarenspitzen (umgekehrte Kapillaren U) konnte bei allen bisherigen Meßanordnungen nachgewiesen werden, daß die Abreißvorgänge und Oberflächenspannungswerte unabhängig von ihrer Entstehungsrichtung in der Flüssigkeit sind. Die Blasen entwickelten sich in dieser umgekehrten Kapillarenstellung nur etwas schneller als in der sonst üblichen nach unten gerichteten.

f) Silikonkapillaren / Alkohole

Als weitere Flüssigkeiten kamen absoluter Methyl- und Äthylalkohol mit Silikon- und Glaskapillaren zur Messung. Beide Alkohole benetzen Silikonüberzüge, Besonderheiten treten in der Tat nicht auf. Die Versuchswerte sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12

Silikon- und Glaskapillaren/Methyl- und Äthylalkohol

Herstellung der Silikonüberzüge über Dichlordimethylsilan.
Nachbehandlungszeit und -Temperatur: 60 Min., 200°
Meßtemperatur 12°
Dichte $_{12}^{0}$ Methanol: 0,798
Dichte $_{12}^{0}$ Äthanol: 0,796

Vers.-Nr.	Kapillar.-Material	Meßflüssigkeit	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}
87	Glas	Methanol	32,0	64	3	3,08	22,3
90	Silikon	Methanol	32,0	64	3	3,03	21,9
92	Glas	Äthanol	23,0	38	3	4,12	21,9
94	Silikon	Äthanol	21,5	49	3	4,46	22,2

Die Meßergebnisse stimmen im Rahmen der Fehlermöglichkeiten gut mit den Werten der Literatur überein:
$_{12}^{0}$ Lit.: 21,9 dyn/cm; für Methanol
$_{12}^{0}$ Lit.: 21,7 dyn/cm; für Äthanol.

g) Eiskapillaren / Silikonöl

Besonders interessierte das Verhalten des Silikonöls gegenüber Eis als Kapillarenmaterial. Während sonst „flüssiges Wasser" gegen eine feste Silikonschicht gemessen wurde, kommt hierbei „festes Wasser" gegen eine flüssige Organosiloxanverbindung zur Betrachtung. Von den Versuchen 96—99 ist ein Beispiel in Tabelle 13 bei Verwendung einfacher Glaskapillaren angeführt. Silikonöl benetzt Glas.

Tabelle 13

Glas- und Eiskapillaren mit Silikonöl als Meßflüssigkeit

Vers.-Nr.	Kapillar.-Material	Meß-tem.	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}
96	Glas	17,3°	33,0	78	3	2,73	19,8
100	Eis	— 2,0°	31,5	54	3	2,95	20,6

Dichte des Silikonöls bei 17°: 0,935.

Die Herstellung der Eisüberzüge erfolgte in der Weise, daß auf einer Glaskapillare mehrere Male hintereinander dünne Wasserfilme vermittels fester Kohlensäure eingefroren wurden. Das Silikonöl benetzte stets die Eisschichten und stieg infolgedessen auch in den Eiskapillaren nach innen auf. Die Ergebnisse der Versuche 100—102 zeigen daher unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, welche nur durch einfache Glaskapillaren ermittelt wurden. Auch der Abreißvorgang der Blasen war bei Eis- und Glaskapillaren der gleiche. Er erfolgte am inneren Kapillarenrande.

Die Ergebnisse entsprechen einer weitgehenden Benetzung.

h) Untersuchungen zur Aufklärung der zeitlichen Abhängigkeit der Oberflächenspannung an Silikonkapillaren

Die Betrachtung der einzelnen Messungen mit Silikonkapillaren läßt vermuten, daß die Ursache des zeitlichen veränderlichen, vorzeitigen Ablösens der Blasen in einer Rückwirkung des Wassers auf die Silikonschicht zu suchen ist.

Darum wurde der Einfluß von Wasserhäuten auf Glaskapillaren beim Messen des Silikonöles untersucht. Dies geschah in der folgenden kleinen Versuchsanordnung (siehe Abb. 3).

Sie hatte den Zweck, die Messungen in einer völlig trockenen Atmosphäre ausführen zu können. Die Glaskapillaren wurden zur Entfernung der Wasserhaut längere Zeit bei höherer Temperatur im Trockenschrank belassen und unmittelbar danach in das Meßgefäß eingeschoben. Dort erkalteten sie auch. Die Eintauchtiefen der Kapillarenspitzen in die Meßflüssigkeit konnten mit einem Kathetometer bestimmt werden. Neben den erhitzten Kapillaren ohne Wasserhaut kamen zum Vergleich auch stets solche zur Ausmessung, welche auf Grund ihrer Vorbehandlung und durch Liegen an der Luft

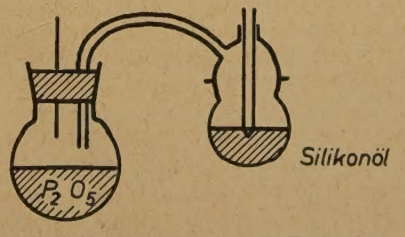


Abb. 3 Messung mit besonderer Trocknung

bestimmt eine Wasserhaut besitzen mußten. Zur Trocknung wurde das Silikonöl zunächst mit entwässertem Magnesiumsulfat behandelt. Von den Versuchen 103—109 sind in Tabelle 14 Meßergebnisse mitgeteilt.

Tabelle 14

Glaskapillaren mit und ohne Wasserhaut
Meßflüssigkeit: Silikonöl

Vers.-Nr.	Erhitzungszeit und Temperatur der Glaskapill.	Meßtemp.	$\varnothing_i$	$\varnothing_a$	ET	dh	σ_{innen}
105	12 Std. 150°	17°	30	64	3	2,72	18,0
109	Kapillar. mit Wasserhaut	17°	31	57	3	2,68	18,2
110	45 Std. 170°	16,5°	34	77	3,8	2,4	17,1
113	Kapillar. mit Wasserhaut	16,5°	37	85	3	2,37	18,9

Sie lassen keinen wesentlichen Unterschied zwischen trockenen und feuchten Glaskapillaren erkennen.

In der Annahme, daß die Trockenwirkung des Magnesiumsulfats nicht stark genug gewesen sein könnte, wurde das Öl nochmals kurze Zeit in der Kälte mit Phosphorpentoxyd behandelt. Die nun folgenden Meßergebnisse (Versuch 110—114) zeigen einen gerade noch erkennbaren Unterschied in den Oberflächenspannungswerten, der nach Art der Versuchsanordnung nur durch den Einfluß der Wasserhaut hervorgerufen sein dürfte. Die völlig trocknen Kapillaren liefern den niedrigsten Oberflächenspannungswert (Versuch 110/111).

Um nachzuprüfen, ob aus einer mit Silikonüberzug versehenen Kapillare Spuren von Fremdstoffen in die zur Untersuchung stehende Flüssigkeit, insbesondere Wasser, gelangen können, wurden solche Kapillaren an ihrer Endfläche wieder abgeschmirgelt und der Wert der Oberflächenspannung bestimmt. Blasenbildung erfolgte am inneren Rande, die Werte lagen für Wasser normal, so daß der für möglich gehaltene Effekt offenbar nicht eintritt.

i) Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Eintauchtiefe der Kapillaren

F. Sauerwald und G. Drath[7]) stellten fest, daß bei der Messung von Quecksilber nach der Methode des maximalen Blasendruckes eine Kapillareneintauchtiefe von mindestens 3 mm erforderlich ist, um ständig

[7]) F. Sauerwald u. G. Drath, Z. Anorg. Chem. **79** (1926) (auch Tammann-Festschrift).

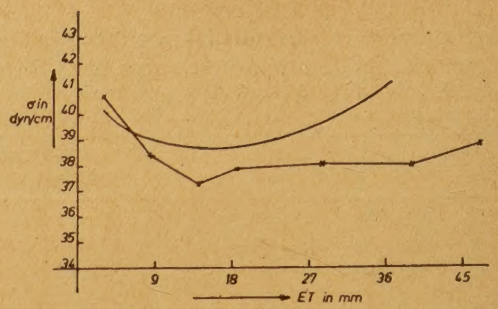


Abb. 4 σ von Bromoform und Acetylentetrabromid

reproduzierbare Werte für σ zu erhalten. In letzter Zeit wies E. Pelzel[8]) nochmals auf ihre Beachtung bei der Messung der nichtbenetzenden schmelzflüssigen Metalle hin. Als erste Flüssigkeit wurde zunächst Bromoform mit einfachen Glaskapillaren bei verschiedenen Eintauchtiefen gemessen.

Abb. 4 zeigt die graphische Darstellung dazu und läßt eine ausgesprochene Minimumsbildung der Oberflächenspannung bei etwa 15 mm Eintauchtiefe erkennen. Die Beobachtung zeigt, daß bei dieser Eintauchtiefe die Blasenform gerade über den inneren Kapillarenrand hinauszuwachsen beginnt. Dasselbe gilt für Azetylentetrabromid.

Die entsprechenden Messungen mit Silikonkapillaren zeigen dagegen kein einheitliches Bild der Oberflächenspannungswerte für Bromoform und Azetylentetrabromid.

Schließlich wurden noch die Oberflächenspannungen für Wasser, Thalliumformiat/malonatlösung und Bariumquecksilberjodidlösung in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe gemessen. Sowohl mit Glas- als auch mit Silikonkapillaren ist für diese Versuche eine weitgehende Konstanz der Oberflächenspannungswerte im Rahmen der Fehlergrenzen festzustellen. Hervorzuheben ist bei diesen letzten Messungen, daß auch bei größeren Eintauchtiefen die Blase im Moment des Abreißens nur wenig über den inneren Kapillarenranddurchmesser hinausgewachsen ist, im Gegensatz zu Bromoform und Azetylentetrabromid.

Zusammenfassende und abschließende Bemerkungen

Aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen kann man folgende Ermittlungen als von etwas allgemeinerer Bedeutung aussondern.

1. Im Falle schlechter Benetzung können in der Tat die Haftränder von Blasen, die an Kapillaröffnungen entstehen, an der Kapillarenendfläche wandern[9]). Für die Auswertung der Messung

[8]) E. Pelzel, Berg- und Hüttenmännische Monatsh. **93**, Heft 12 (1948).

[9]) Mit Erörterungen von „Randlinien" beschäftigt sich auch J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **112**, 148 (1949).

der Oberflächenspannung nach der Methode des maximalen Blasendruckes muß dann naturgemäß der Durchmesser des kreisförmigen Haftrandes verwendet werden, den die Blase tatsächlich aufgewiesen hat. Mit ganz vereinzelten Ausnahmen, die noch nicht aufgeklärt sind, ergeben sich bei solchem Vorgehen für die Oberflächenspannung der gewählten Testflüssigkeiten auch bei schlechter Benetzung die richtigen Oberflächenspannungswerte. Im Falle, daß die Blase nicht am äußeren, gut ausmeßbaren Kapillarenrand haftet, ist naturgemäß immerhin bei mittleren Stellungen die Messung nicht sehr genau, da der dann vorliegende Haftradius nicht sehr genau bestimmt werden kann. Außerdem kann bei dauernder Wanderung des Haftrandes fraglich sein, ob schließlich der maximale Druck gemessen wird.

Daß eine solche Wanderung des Haftrandes bei schlechter Benetzung d. h. bei Randwinkeln in der Größe von etwa 90° auf der Kapillarenendfläche bei Drucksteigerung eintritt, erscheint ohne weiteres plausibel und notwendig, da eine Wanderung des Haftrandes bei Einstellung dieses Randwinkels auf der Kapillarenendfläche auf Grund des wirkenden Druckes besonders leicht vorstellbar ist (Abb. 5). Ob ein Festsetzen an

Abb. 5 Wandern des Haftrandes bei $\vartheta = 90^0$

bestimmten Stellen derselben stattfindet, kann von Zufälligkeiten der Herstellung der Endfläche abhängen (Grate bei Paraffin). Der Effekt des Auswanderns des Blasenrandes wurde bei Silikonüberzügen auf Glaskapillaren nur gefunden, wenn die Kapillaren eng waren und die Überzüge eine starke Nachbehandlung erfahren hatten. Es kann hier ein Einfluß des im letzteren Falle größeren Randwinkels vorliegen.

2. Bei benetzenden Flüssigkeiten schnellt die Flüssigkeit nach jeder Blasenbildung im allgemeinen in die Kapillare zurück, bei nicht benetzenden nicht. (Abb. 1). Dies ist offenbar ein unmittelbarer Ausdruck der verschiedenen Benetzungsfähigkeit in beiden Fällen.

Dabei sind aber auch offenbar die Größe der Oberflächenspannung und der Kapillarendurchmesser von wesentlicher Bedeutung. Sind die auftretenden Drucke infolge sehr kleiner Oberflächenspannung klein, Bromoform/Silikon, und infolge geringer Kapillarendurchmessers die Blasenvolumina klein, Wasser/Glas, dann schnellt auch bei benetzenden Flüssigkeiten die Flüssigkeit nicht zurück.

3. Es zeigt sich in den Blasenformen eine erhebliche Mannigfaltigkeit. Besonders auffällig ist die Form der überstehenden großen Blase im Gegensatz zu der, die nicht übersteht (Abb. 2a, b). Es dürfte sich hier um einen analogen Zusammenhang handeln, wie ihn R. Seeliger[10]) bespricht. Er spricht von möglichen 2 Blasenformen unter vergleichbaren Umständen, nämlich solchen ohne und mit Wendepunkt der Meridiankurve.

4. Sehr in die Augen fallend ist die starke zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenspannungswerte z. B. von Wasser an frisch bereiteten Silikonüberzügen auf Glaskapillaren und ihre auch schließlich verbleibende Differenz gegenüber dem Normalwert. Frisch hergestellte Kapillaren ergeben für Wasser $\sigma \sim 51$ dyn/cm, in etwa 10 Minuten wurde noch etwas zu niedrig der Endwert von 71,3 dyn/cm gefunden. Liegen die Kapillaren 20 min. nach der Abkühlung an der Luft, liefern sie manchmal bereits den Endwert, manche tun dies erst nach 2—3 Tagen.

Die erste Vermutung, die man über den Grund dieser Erfahrungen haben könnte, ist die, daß entweder in der Schicht noch Umlagerungen erfolgen, oder von außen z. B. eine Einwirkung von Feuchtigkeit erfolgt. Andere Beobachtungen, die mit letzterer Möglichkeit gut zusammenhängen können sind folgende:

a) Beim Messen der Oberflächendrucke mit der Filmwaage konnte festgestellt werden, daß sich die Polyorganosiloxanfilme auf destilliertem Wasser mit der Zeit verändern müssen[11]). Dieser Alterungseffekt des Filmes auf Wasser scheint nicht nur allein von der Zeit abhängig zu sein, sondern auch vom pH-Wert des Wassers und der Gegenwart wäßriger Ionen.

b) Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit hitzebehandelter Polyorganosiloxanfilme auf Glas[8]) konnte der Schluß gezogen werden, daß zwischen der Silikon-

[10]) Naturwissenschaften **36**, 41 (1949).

[11]) Polyorganosiloxane, Fox, Taylor, Zismann, Ind. a. Eng. Chem. **39**, 1401 (1947).

schicht und der Glasoberfläche noch eine Wasserhaut sitzen muß. Diese bewirkt einen Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit und ist aus der Atmosphäre durch die Schicht organischer Moleküle in die Oberflächenschicht des Glases eingetreten.

Die Tatsache, daß beim System Silikonkapillare/Alkohol bisher kein Zeiteinfluß festgestellt wurde, die Oberflächenspannungswerte des Silikonöls aber ein wenig von der scharfen Trocknung der verwendeten Glaskapillaren abhängen, deutet auch etwas in dieser Richtung. Endgültiges darüber zu sagen ist aber wohl noch nicht möglich. Bei der Größe der Zeitabhängigkeit beim System Silikonkapillare-Wasser soll dieser Erscheinung jedoch noch nachgegangen werden.

3. Das Auftreten eines Minimums der Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe bei Bromoform und Azetylentetrabromid bei Glaskapillaren kann noch nicht aufgeklärt werden.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

Zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten nach einem Interferenzverfahren*)

H. Rögener

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1950)

Das bereits früher beschriebene Verfahren zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten[1]) wurde so abgeändert, daß der Vorgang photographisch registriert werden kann. Die Gesamtanordnung ergibt sich aus der Abbildung 1. Die Flüssigkeitsdoppelkammer K ist in einen Thermostaten eingebaut. Dieser besteht im wesentlichen aus einem Stahlklotz, der einen freien Raum für die Flüssigkeitskammer, Bohrungen für 4 Heizpatronen und 2 Thermometer und schmale Öffnungen für den Lichtdurchtritt enthält; diese Öffnungen sind durch zwei planparallele Glasplatten abgedeckt. Der kurze Eintrittsspalt S_1 wird durch eine Quecksilberhochdrucklampe, deren Licht spektral zerlegt ist, monochromatisch beleuchtet. Der Doppelspalt, durch den das eintretende Licht in zwei kohärente Bündel aufgeteilt wird, ist in den Thermostaten eingebaut, die Spaltrichtung ist hier senkrecht, der Spaltabstand beträgt etwa 6 mm, die Spaltbreite etwa 1 mm. Die beiden Lichtbündel werden durch eine Linse L_2 zur Interferenz gebracht, das Interferenzstreifensystem wird durch die sehr kurzbrennweitige Zylinderlinse L_3 auf einem Film abgebildet. Als optische Anordnung wurde das Gasinterferometer von Haber-Löwe benutzt, aus dem für die vorliegende Aufgabe der Kompensator entfernt wurde. Das Gelingen von Aufnahmen bei höherer Temperatur hängt vor allem davon ab, daß Luftströmungen, die Anlaß zu Schlierenbildung geben, vermieden werden. In den Abb. 2 bis 4 sind Aufnahmen zu einem Diffusionsversuch bei 40°C wiedergegeben.

Jede der Interferenzkurven eines Bildes, die alle durch Parallelverschiebung zur Deckung gebracht werden können, gibt den Verlauf des Brechungsindex und damit der Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe in der Diffusionsschicht wieder. Die prinzipielle Brauchbarkeit des Verfahrens scheint damit erwiesen zu sein.

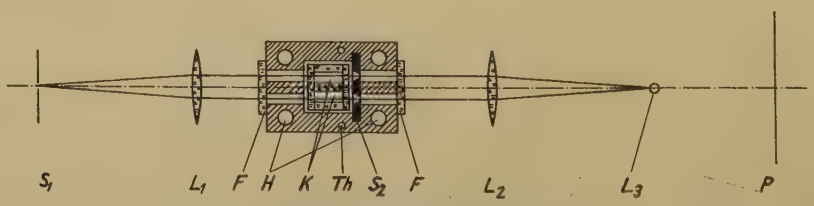


Abb. 1 Versuchsanordnung
S_1 Eintrittsspalt, L_1, L_2 Linsen, L_2 Zylinderlinse, H Bohrungen für Heizpatronen, Th Bohrungen für Thermometer, K Doppelkammer, S_2 Doppelspalt, F Glasfenster, P Photographische Schicht

*) Die vorliegende Arbeit wurde 1943/44 im Institut für Treib- u. Schmierstoffe Straßburg aufgenommen. Ich bin Herrn A. Sattler für seine Mitarbeit sehr zu Dank verpflichtet. Die Apparatur ging durch Kriegsereignisse verloren, so daß in absehbarer Zeit eine Fortführung der Versuche ausgeschlossen ist.

[1]) Kolloid-Z. **105**, 110 (1943).

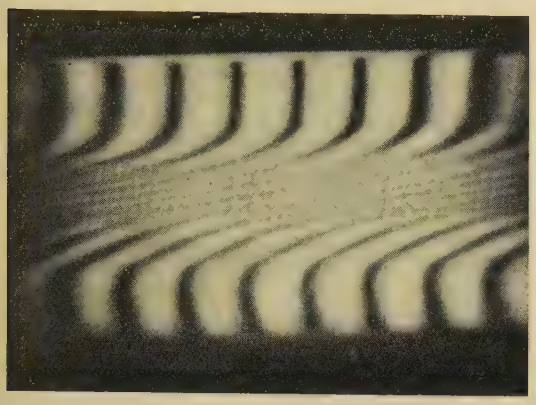


Abb. 2

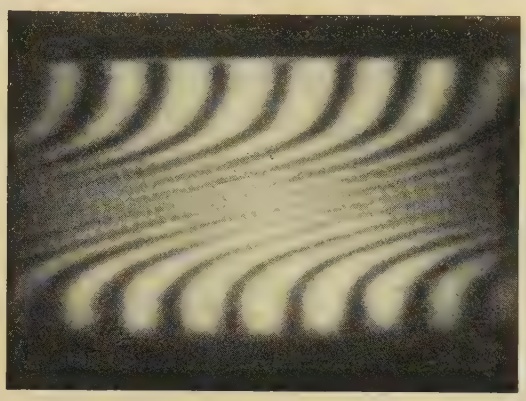


Abb. 3

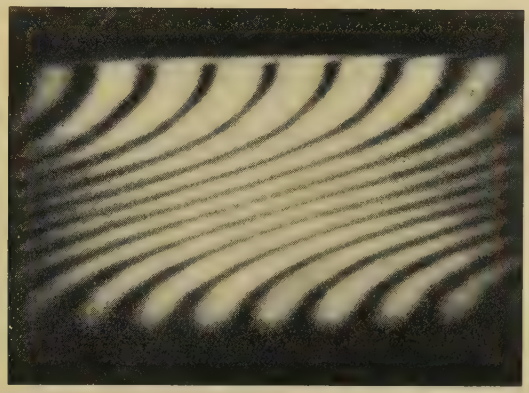


Abb. 4

Freie und erzwungene Schwebungen*)

1. Teil

Von E. Manegold (Höxter)[1])

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1950)

Allgemeine Kennzeichnung

1. Verteilungsbeständige Systeme

Wenn in einer gasigen oder flüssigen Verteilung bei Konstanthaltung aller äußeren Versuchsbedingungen die Konzentration der Teilchen in beliebigen Volumelementen des Mediums zeitlich unverändert bleibt, dann handelt es sich um eine Verteilung von unendlich großer Verteilungsbeständigkeit.

Es ist dabei zunächst gleichgültig, ob dasselbe Teilchen an Ort und Stelle liegen bleibt, oder ob es mit einem anderen gleichartigen Teilchen seinen Platz vertauscht oder von ihm irgendwie verdrängt wird.

Derartige Verteilungen werden als „Schwebungen" bezeichnet. Sie lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen erzeugen.

Der erste Weg erstrebt die Herstellung einer „freien Schwebung", bei welcher der auf Entmischung zielende Einfluß der Schwerkraft durch Aufhebung des Schwerkraftunterschiedes beseitigt wird, d. h. der verteilte Stoff besitzt und bewahrt in einer

*) Vortrag, gehalten auf der 14. Nachkriegstagung der Kolloid-Gesellschaft in Wiesbaden am 16. u. 17. Oktober 1949.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, den Vortrag im Bericht über die 14. Tagung der Kolloid-Gesellschaft (Kolloid-Z. 115) zu veröffentlichen.

[1]) Zusammenfassender Bericht über Experimentalarbeiten, die von meinen Mitarbeitern Frau Dipl.-Ing. Rippich, Dr. H. Müller, Dr. W. Bartusch, Dipl.-Ing. M. Akakinci; Frl. Fritzsche und Frl. Meutzner im Institut für Kolloidchemie der TH-Dresden bis zur Zerstörung des Instituts im Februar 1945 ausgeführt wurden. Die Anfertigung der Holzmodelle sind dem Institutsmechaniker B. Miksch und die photographischen Arbeiten der Photoassistentin Frl. Charl. Böhme zu danken.

gleichschweren Verteilung das gleiche spezifische Gewicht wie das von ihm verdrängte gasige oder flüssige Verteilungsmittel.

Der zweite Weg erstrebt die Herstellung einer „erzwungenen Schwebung", bei welcher der auf Entmischung zielende Einfluß der Schwerkraft durch eine der Schwerkraft entgegen wirkende Kraft ausbalanciert wird.

Erzwungene Schwebungen sind Gleichgewichtsverteilungen, die nur bei ungleichschweren Verteilungen auftreten können.

Die Tafel 1 gibt einen Überblick über die beiden Arten verteilungsbeständiger Systeme.

Tafel 1

Verteilungsbeständige Systeme:

Freie Schwebungen.
Schwerkrafts-Unterschied = 0
Gleichschwere Bestandteile einer gasigen oder flüssigen Mischung.

Erzwungene Schwebungen.
Schwerkrafts-Unterschied größer als 0.
Ungleichschwere Teilchen in einem gasigen oder flüssigen Verteilungsmittel oder im Vakuum.
Gleichgewichte zwischen Schwerkraft und einer entgegengerichten anderen Kraft:
1. Schwerkraft ⇄ Rührkraft
Durchrührte Verteilungen (Wolken) in Luft bzw. Flüssigkeiten.
2. Schwerkraft ⇄ Wärmebewegung
Nichtdurchrührte kleinmolekulare oder kolloide Teilchen in einem gasigen oder flüssigen Verteilungsmittel oder im Vakuum.
3. Schwerkraft ⇄ elektr. bzw. magnet. Abstoßung
Thixotrope Verteilungen (?)
Ionengitter-ähnliche Verteilungen
4. Schwerkraft ⇄ Gerüstbildung
Faden-, Blatt-, Lamellen-Strukturen
Thixotrope Verteilungen
Hochverdünnte Lyogele
Polyederschaum.

2. Verteilungsunbeständige Systeme

Verteilungsunbeständige Systeme können sich entweder völlig entmischen oder mit endlicher Geschwindigkeit einem Verteilungsgleichgewicht d. h. einer erzwungenen Schwebung zustreben.

Die Absetz- oder Aufrahm-Geschwindigkeit dieser Teilchen wird bestimmt
durch die Teilchenform
durch die Teilchengröße
durch die Ungleichschwere (d. h. durch den Schwerkraftunterschied)
durch die Schwerkraftbeschleunigung
durch den Viskositätskoeffizienten des Verteilungsmittels und
durch den Abstand des beobachteten Zustandes vom Gleichgewichtszustand.

a) Nichtsolvatisierte kugelige Teilchen

Für nichtsolvatisierte kugelige Teilchen, die — weit vom Gleichgewichtszustand entfernt — im Schwerefeld absetzen, berechnet sich die Absetzgeschwindigkeit nach Stokes:

$$u = \frac{2}{9} R^2\, 981\, (\varrho - \varrho_M)/\eta \text{ cm/sek} \qquad (1)$$

R = Kugelradius in cm; ϱ = Spezif. Gew. der Kugel in g/ccm; ϱ_M = Spezif. Gew. des Mediums in g/ccm; η = Viskositätskoeffizient in Poisen.

Der Kehrwert dieser Geschwindigkeit ist eine Maßzahl für die „Verteilungsbeständigkeit" (B_v) des absetzenden Systems.

$$B_v = 1/u \text{ sek/cm} \qquad (2)$$
$$= \frac{9}{2}\, \eta / R^2\, 981\, (\varrho - \varrho_M)$$

Um ein System von unendlich großer Verteilungsbeständigkeit zu erzeugen, muß man entweder den Viskositätskoeffizienten unendlich groß oder den Kugelradius sehr klein oder $(\varrho - \varrho_M) = 0$ machen, d. h. die ungleichschwere Verteilung in eine gleichschwere verwandeln.

Die Tafel 2 enthält für verschiedene ungleichschwere Verteilungen in Wasser aus grobmikroskopischen bzw. grobkolloiden bzw. feinkolloiden Teilchen die nach der vorhergehenden Formel berechneten B_v-Werte. Je nach der Größe dieses Wertes kann man die Verteilungen
als „unbeständig" oder
als „verbrauchsbeständig" oder
als „lagerbeständig" bezeichnen

Tafel 2

Beispiel: Wasser 20°, $\eta = 0{,}01$ P
Verteilungsbeständigkeit B_v in Zeit/cm

$\Delta\varrho = (\varrho - \varrho_M)$ g/cm³	$R = 10^{-1}$ cm grobmikroskopisch		$R = 10^{-4}$ cm grobkolloid			$R = 10^{-7}$ cm Feinkolloid		
	s.		a.	d.	h. m. s.	a.	d.	h.
20	$2 \cdot 3\, 10^{-4}$	A			229	7	134	15
10	$4 \cdot 6\, 10^{-4}$				459	14	269	6
1	$4\ 6\, 10^{-3}$				1 16 —	147	172	—
10^{-1}	$4 \cdot 6\, 10^{-2}$				12 44 —	1474		
10^{-2}	$4 \cdot 6\, 10^{-1}$	B		5	7 25 —	14747		
10^{-3}	$4 \cdot 6$			53	2 13 —	147479		
10^{-4}	$46 \cdot 0$	C	1	170	22 — —	1474794		

A = unbeständig; B = verbrauchs-beständig; C = lager-beständig.

Vergrößert sich der Viskositätskoeffizient von 0,01 P auf 1,0 P (Paraffinöl bei 18₀C $\eta = 1{,}018$ P), dann vergrößert sich die Ver-

teilungsbeständigkeit in entsprechender Weise auf das 100-fache.

Eine mikroskopische Kugel vom Durchmesser 2R=0,2 cm, die nur um 0,0001 g/ccm schwerer als Wasser ist, besitzt in Wasser von 20° eine Verteilungsbeständigkeit von etwa $B_v = 46$ sek/cm.

Verringert sich ihre Größe auf $2R = 2 \cdot 10^{-4}$ cm, dann steigt die Verteilungsbeständigkeit auf das 10^6-fache d. h. auf 1,5 Jahre/cm. Nimmt die Kugelgröße auf feinkolloide Dimensionen ab ($2R = 2 \cdot 10^{-7}$), dann erhöht sich der B_v-Wert auf $1{,}5 \cdot 10^6$ Jahre/cm.

Will man die Verteilungsbeständigkeit der mikroskopischen Kugel von $B_v = 46$ Sek/cm auf 1,5 Jahre/cm erhöhen, dann muß man entweder den Viskositätskoeffizienten des Mediums von 0,01 auf 10000 P vergrößern oder den Unterschied der spezifischen Gewichte von $\Delta\varrho = 0{,}0001$ auf 0,000000001 verkleinern.

Daraus erkennt man, daß sehr große Ansprüche an die Gleichschwere zu stellen sind, wenn man für mikro- und makroskopische Teilchen räumliche Verteilungen von großer Verteilungsbeständigkeit durch Verringerung des Schwerkraftunterschiedes verwirklichen will.

Die Technik zur Beherrschung und Aufrechterhaltung verschwindender Schwerkraftunterschiede — unbeeinflußt von Druck-, Temperatur- und Konzentrations-Änderungen — befindet sich noch ganz in den Anfängen.

b) Solvatisierte kugelige Teilchen

Ein „nacktes" Teilchen vom Radius R_0 und vom spezif. Gew. ϱ möge sich durch eine Flüssigkeitshülle auf den Radius R cm vergrößert haben. Das spez. Gewicht des umhüllten Teilchens sei ϱ_R g/ccm.
Es gilt dann:

$$B_v = \frac{9\,\eta}{2\,R^2(\varrho_R - \varrho_M)\,981} \text{ sek/cm}$$

Setzt man

$$\varrho_R \frac{4}{3} R^3 \pi = \varrho \frac{4}{3} R^3_0 \pi + \varrho_M \frac{4}{3} (R^3 - R^3_0)\,\pi$$

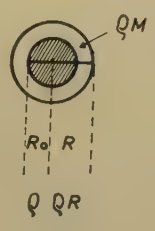


Abb. 1

so folgt:

$$\varrho_R = \frac{\varrho\, R^3_0 + \varrho_M R^3 - \varrho_M R^3_0}{R^3}.$$

Dieser Ausdruck in die obige Gleichung eingesetzt liefert:

$$B_v = \frac{9\,\eta\,R}{2\,R^3_0\,(\varrho - \varrho_M)\,981} \text{ sek/cm.} \qquad (3)$$

Für $R = R_0$, d. h. bei fehlender oder verschwindender Wasseranlagerung („nackte Kugeln"), erhält man die unter (2) angegebene Gleichung zurück.

Wächst die Kugel R durch Wasserumhüllung auf die x-fache Größe: $R = xR_0$ cm, dann erhöht sich die Verteilungs-Beständigkeit der umhüllten Kugel auf den x-fachen Wert der nackten Kugel.

$$B_v = \frac{9\,x}{2\,R^2_0\,(\varrho - \varrho_M)\,981} \text{ sek/cm.}$$

Je größer x, desto kleiner wird der Schwerkraftunterschied $\Delta\varrho = (\varrho_R - \varrho_M)$, und desto mehr nähert sich die Verteilungsbeständigkeit der ungleichschweren Verteilung derjenigen der gleichschweren Verteilung bzw. der freien Schwebung.

Setzt man die Dicke der Wasserhülle für alle Teilchengrößen eines gegebenen Stoffes als konstant voraus, dann wird natürlich die Verteilungsbeständigkeit der sehr kleinen Teilchen viel stärker erhöht als die der großen Teilchen.

Beispiel: $R - R_0 = 10^{-4}$ cm

Tafel 3

$R_0 = 10^{-7}$ cm	$R = 1{,}001\ 10^{-4}$ cm	$x = R/R_0 = 1001$
10^{-6}	1,01	101
10^{-5}	1,1	11
10^{-4}	2,0	2,0
10^{-3}	11,0	1,1
10^{-2}	101,0	1,01
		usw.

c) Die praktischen Folgerungen

In der Praxis arbeitet man im allgemeinen mit ungleichschweren Verteilungen, die aus besonderen Gründen ihren flüssigen oder gasigen Zustand nicht verlieren dürfen. Wenn man für sie nicht den Extremwert der Verteilungsbeständigkeit verwirklichen kann, muß man sich damit begnügen, durch Erhöhung der Viskosität und der Solvathülle und durch Verkleinerung der Teilchengröße einen für praktische Zwecke ausreichenden Wert der Verbrauchs- bzw. Lagerbeständigkeit zu erhalten.

Auf diese Weise gelingt es, verbrauchs- und lagerbeständige kolloide Lösungen her-

zustellen, deren Gehalt an kolloidzerteilter Substanz um viele Zehnerpotenzen größer ist als der Gehalt einer gesättigten Lösung des gleichen Stoffes bei kleinmolekularer Zerteilung.

Beispiel: Die Löslichkeit des Benzols in Wasser beträgt nur 0,08 Vol%.
Der Gehalt einer wäßrigen Benzol-Emulsion, deren Tröpfchen etwa 10^{-5} cm groß sind, läßt sich bis auf 99 Vol% steigern.

Daraus erkennt man sofort die überragende praktische Bedeutung der kolloiden Lösungen, wenn es sich darum handelt, aus „unlöslichen" Stoffen Lösungen hoher und höchster Konzentration herzustellen, die außer den in Sättigungskonzentration vorliegenden Kleinmolekülen zusätzlich kolloidzerteilte Mengen des gleichen Stoffes enthalten, die durch die Wärmebewegung und durch bestimmte Kunstgriffe „in Lösung gehalten" werden.

Dieses „In Lösung halten" spielt sich ohne eine stoffliche Veränderung des schwerlöslichen Stoffes ab und steht deshalb in keinem Zusammenhang mit der Bildung leichtlöslicher Komplexverbindungen, die ihr Entstehen einer chemischen Reaktion verdanken und kleinmolekular gelöst bleiben.

Bei den kolloiden Lösungen handelt es sich vielmehr um einen physikalisch-chemischen Vorgang, bei dem außer der Teilchengröße und der Wärmebewegung die Lyopolarität, die Lyoaffinität und die Sorbierbarkeit der an dem Vorgang beteiligten Stoffe die Hauptrolle spielen.

Obschon sich Änderungen der Teilchengröße am stärksten auf die Verteilungsbeständigkeit auswirken ($B_v = \text{const } I/R^2$), ist es doch oft bequemer, den Viskositätskoeffizienten des Mediums durch Zusatz indifferenter „Versteifungsmittel" (Thixotropie- bzw. Gelbildner) bzw. die Solvathülle der Teilchen durch Anlagerung an stark solvatisierte Teilchen (Schutzkolloide, Emulgatoren, Ionen) zu vergrößern.

Von einer Verringerung der Ungleichschwere durch Zusatz indifferenter und gutlöslicher Schwerstoffe hat man bislang kaum Gebrauch gemacht, wohl aber von dem Zusatz indifferenter und unlöslicher Leichtstoffe — z. B. Öl oder Luft —, die sich an das zu schwere Teilchen anlagern und es so leicht machen, daß es aufrahmt oder „aufschwimmt" (Materialtrennung durch Flotation).

Ebenso bedeutungsvoll wie die Erzeugung einer hinreichenden Verteilungsbeständigkeit sind in der Technik sehr oft die Maßnahmen, um die Beständigkeit einer Verteilung zu zerstören bzw. wieder rückgängig zu machen. Die hierfür einzuschlagenden Wege lassen sich ebenfalls aus dem Stokesschen Gesetz ableiten:

Verkleinerung der Viskosität durch Erwärmen bzw. Verdünnen.

Vergrößerung der Ungleichschwere durch Entfernung von Solvathüllen bzw. angelagerter Leichtstoffe (Luft) oder durch Anlagerung von Schwerstoffen (Klärmittel).

Vergrößerung des Teilchenradius durch Teilchenvereinigung (Koagulation, Wachstum, Klärmittel).

Vergrößerung der Erdbeschleunigung durch Anwendung von Zentrifugalfeldern, die sich in der Ultrazentrifuge Svedbergs bis auf das 100000-fache des Erdfeldes steigern lassen.

I. Freie Schwebungen

A. Die Herstellung freier Schwebungen

Als Verteilungsmittel kommen Flüssigkeiten und Gase in Frage, in denen gleichschwere kompakte oder poröse Körner oder Tropfen oder Blasen verteilt sein können.

Die experimentellen Schwierigkeiten, die der Herstellung und Aufrechterhaltung der „Gleichschwere" entgegenstehen, sind sehr groß. Sie umfassen im wesentlichen:

a) Die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen den gemischten Phasen. (Gegenseitige Löslichkeit).

b) Die Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichtes von Temperatur- und Druckschwankungen.

c) Die Abhängigkeit des spez. Gewichtes der Komponenten von Temperatur- und Druckschwankungen.

Diese Umstände bringen es mit sich, daß sich mit den täglichen Temperatur- und Druckschwankungen auch der Verteilungszustand einer freien Schwebung ändern muß.

Die zunächst frei schwebenden Teilchen setzen allmählich ab oder rahmen langsam auf, um anschließend wieder in den Schwebezustand überzugehen, je nachdem wie die äußeren Einflüsse die spezifischen Gewichte verändern.

Bei den freien Schwebungen der Praxis handelt es sich also um „angenähert freie Schwebungen", die sich in einem fortdauernden Wechsel zwischen Schweben, Absetzen und Aufrahmen befinden.

Unter Beschränkung auf die Verteilungen von Körnern oder Tropfen in Flüssigkeiten kann man folgende Herstellungsverfahren unterscheiden:

1. Das Auflösungsverfahren
2. Das Füllverfahren
3. Das Druck- u. Temperatur-Verfahren

1. Das Auflösungsverfahren

Handelt es sich um kompakte Feststoffe oder Tropfen, dann läßt sich durch Auflösung geeigneter Zusatzstoffe das spez. Gewicht einer oder beider Komponenten weitgehend verändern. Auf diese Weise wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die gleichschwere Mischung immer enger eingegabelt, bis innerhalb langer Zeiträume kein Absetzen oder Aufrahmen mehr feststellbar ist.

2. Das Füll-Verfahren

Bei porösen Feststoffen kann man auch noch einen anderen Weg einschlagen, indem man das Hohlraumvolumen nicht mit dem betreffenden Verteilungsmittel, sondern mit einer anderen Flüssigkeit oder einem Gas füllt.

Bei dieser Methode kommt die weitere Voraussetzung hinzu, daß die Füllflüssigkeit oder das Füllgas nicht von dem Verteilungsmittel aus den Hohlräumen verdrängt wird.

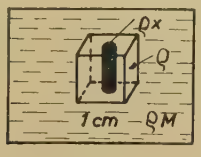


Abb. 2

a) Bezeichnet man die Raumerfüllung des porösen Feststoffes an kompaktem Material mit S, das spez. Gewicht des letzteren mit ϱ, das des Verteilungsmittels mit ϱ_M und das der Füll-Flüssigkeit mit ϱ_x, dann gilt für völlige Flüssigkeitsfüllung die Beziehung:

$$S \cdot \varrho + (1 - S)\,\varrho_x = \varrho_M \qquad (4)$$

Für $S = 1$ wird $\varrho = \varrho_M$

(kompakter Feststoff vom spez. Gew. $= \varrho_M$)

Für $S = 0$ wird $\varrho_x = \varrho_M$

Hohlraum gefüllt mit Verteilungsmittel (ϱ_M)

Aus dem Kurvenbild 3 kann man für die S-Werte verschiedener poröser Feststoffe, deren kompaktes Material das spez. Gewicht ϱ besitzt, die spez. Gewichte derjenigen Füllflüssigkeiten (ϱ_x) ablesen, die den gefüllten Feststoff gleichschwer mit dem Verteilungsmittel ($\varrho_M = 1{,}274$ g/ccm) machen.

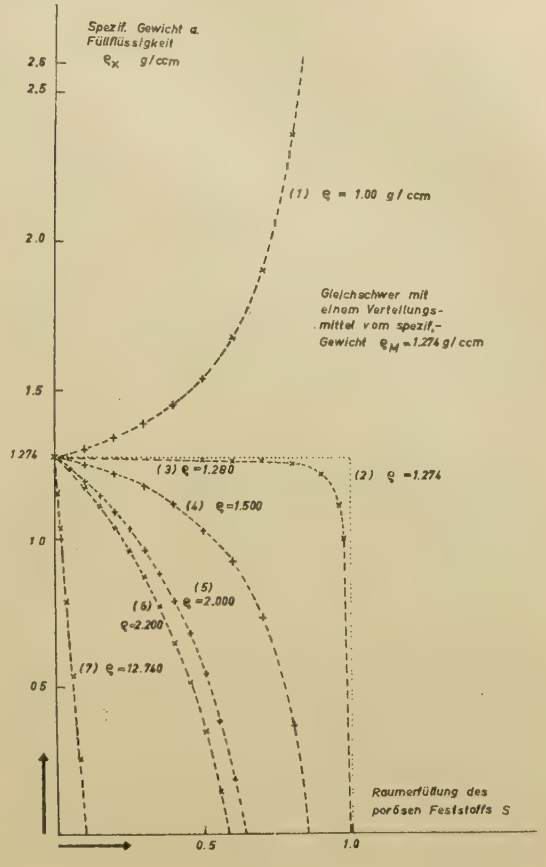


Abb. 3

Die spez. Gew. der kompakten Feststoffe betragen für Kurve

1.	$\varrho = 1{,}000$ g/cm³	Raumerfüllung für $\varrho_x = 0$
2.	1,274	$S = 1{,}000$
3.	1,280	0,996
4.	1,500	0,850
5.	2,000	0,630
6.	2,200	0,580
7.	12,740	0,100

Wenn das Füllmittel das spez. Gew. $\varrho_x = 0$ besitzt, dann muß der Feststoff bei Gleichschwere die in der letzten Spalte angegebene Raumerfüllung aufweisen. (Abszissenabschnitt der Kurven).

b) Ist der Bruchteil β des Hohlraumvolumens des porösen Feststoffes mit einem Gas vom spez. Gew. ϱ_G und der restliche Teil $(1-\beta)$ mit einer Flüssigkeit vom spez. Gew. ϱ_x gefüllt, dann gilt die allgemeine Beziehung:

$$S \cdot \varrho + (1 - S)\,\varrho_G\,\beta + (1 - S)\,(1 - \beta)\,\varrho_x = \varrho_M \qquad (5)$$

die für $\beta = 0$ mit Gl. 4 übereinstimmt und für $\beta = 1$ die entsprechende Gleichung für völlige Gasfüllung liefert:

$$S \cdot \varrho + (1 - S) \cdot \varrho_G = \varrho_M$$

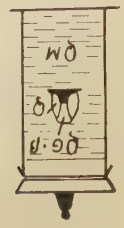


Abb 4

Ersetzt man die Füll-Flüssigkeit durch das Verteilungsmittel, dann wird $\varrho_x = \varrho_M$, und die obige Gleichung verwandelt sich in:

$$\varrho_M = \frac{S \cdot \varrho + (1 - S)\,\varrho_G\,\beta}{S + (1 - S)\,\beta}.$$

Diese Gleichung beschreibt das Verhalten des Cartesianischen Tauchers oder Schwimmers: ein Druck auf das Verteilungsmittel verkleinert den mit Luft gefüllten Bruchteil des Hohlraums β, ohne das Produkt $\varrho_G \cdot \beta$ zu verändern.

Demnach muß das zum Schweben erforderliche spez. Gewicht des Verteilungsmittels vergrößert werden.

Ist das nicht möglich, so muß der Taucher infolge Auftriebsverminderung absinken.

Das Schwimmen der Fische wird unter anderem durch Volumänderungen der Schwimmblase geregelt.

3. Das Druck- und Temperatur-Verfahren

Ist es gelungen, für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck eine gleichschwere Verteilung herzustellen, dann kann sie nicht gleichschwer bleiben, wenn sich die Temperatur oder der Druck oder beide Variablen gleichzeitig ändern, denn diese Änderungen verändern das spezifische Gewicht der Komponenten aus 2 verschiedenen Gründen:

a) wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung und der unterschiedlichen Zusammendrückbarkeit der Komponenten

b) wegen Temperatur- und Druckabhängigkeit des Verteilungsgleichgewichtes zwischen den Komponenten.

Nimmt man an, daß das Verteilungsgleichgewicht völlig temperatur- und druckunabhängig ist, dann läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen der unterschiedliche Einfluß von Druck und Temperatur auf das spez. Gewicht der Komponenten zur Herstellung freier Schwebungen verwenden.

Die spezifische Zusammendrückbarkeit ($\varkappa$) und die spezifische thermische Ausdehnung

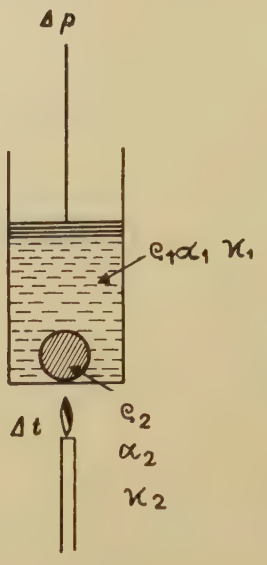


Abb. 5

(α) eines Stoffes sind definiert durch die Ausdrücke:

$$\varkappa = \frac{dV}{V\,dp}\ 1/\text{Atm} \qquad \text{und}$$

$$\alpha = \frac{dV}{V\,dT}\ 1/\text{Grad}.$$

Unter der Voraussetzung, daß diese Koeffizienten selbst druck- und temperatur-unabhängig sind, gilt für die spezifischen Gewichte zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten die Beziehung:

Flüssigkeit 1:

$$(\varrho_{pt})_1 = \varrho_1/(1 - \varkappa_1\,\Delta p)\,(1 + \alpha_1\,\Delta t)$$

Flüssigkeit 2:

$$(\varrho_{pt})_2 = \varrho_2/(1 - \varkappa_2\,\Delta p)\,(1 + \alpha_2\,\Delta t)$$

Hierin bezeichnen ϱ_1 und ϱ_2 die spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeiten bei

$\Delta p = 0$, d. h. bei 1 Atm und
$\Delta t = 0$, d. h. bei 18° C.

Wenn $(\varrho_{pt})_1 = (\varrho_{pt})_2$ werden soll, dann erhält man die Beziehung:

$$\varrho_1(1 - \varkappa_2 \Delta p)\,(1 + \alpha_2 \Delta t) = \varrho_2(1 - \varkappa_1\,\Delta p)\,(1 + \alpha_1 \Delta t). \qquad (6)$$

Daraus folgt:

$$\Delta p = \frac{\Delta t\,(\varrho_2\,\alpha_1 - \varrho_1\,\alpha_2) + (\varrho_2 - \varrho_1)}{\Delta t\,(\varrho_2\,\alpha_1\,\varkappa_1 - \varrho_1\,\alpha_2\,\varkappa_2) + (\varrho_2\,\varkappa_1 - \varrho_1\,\varkappa_2)} \qquad (7)$$

Unter Benutzung dieser Gleichung kann man für ein System, dessen Temperatur sich um Δt^0 verändert hat, die Druckerhöhung ausrechnen, die aufzuwenden ist, um das System gleichschwer zu machen.

Folgende Grenzfälle ergeben sich ohne weiteres:

für $\Delta t = 0$ wird $\Delta p = (\varrho_2 - \varrho_1)/(\varrho_2 \varkappa_1 - \varrho_1 \varkappa_2)$ und

für $\Delta p = 0$ wird $\Delta t = (\varrho_1 - \varrho_2)/(\varrho_2 \alpha_1 - \varrho_1 \alpha_2)$.

Für $\varrho_1 = \varrho_2$ wird $\Delta p = \dfrac{\Delta t\,(\alpha_1 - \alpha_2)}{\Delta t\,(\alpha_1 \varkappa_1 - \alpha_2 \varkappa_2) + (\varkappa_1 - \varkappa_2)}$

Für $\varrho_1 = \varrho_2$ und $\alpha_1 \varkappa_1 = \alpha_2 \varkappa_2$ wird $\Delta p = \dfrac{\Delta t\,(\alpha_1 - \alpha_2)}{(\varkappa_1 - \varkappa_2)}$

Für $\varrho_1 = \varrho_2$ und $\alpha_1 = \alpha_2$ wird $\Delta p = 0$ für alle Δt-Werte

$$\varrho_{pt} = \frac{\varrho}{1 + \alpha\,\Delta t}$$

Für $\varrho_1 = \varrho_2$ und $\varkappa_1 = \varkappa_2$ wird $\Delta p = \dfrac{1}{\varkappa}$ für alle Δt-Werte $\varrho_{pt} = \infty$

Die zugehörigen spezifischen Gewichte der gleichschweren Mischung findet man dann aus der Gleichung:

$$(\varrho_{pt}) = \frac{\varrho}{(1 - \varkappa\,\Delta p)\,(1 + \alpha\,\Delta t)} \qquad (8)$$

in der für ϱ, α und $\varkappa$ die Koeffizienten der Flüssigkeit 1 oder 2 und für Δp und Δt die aus Gleichung 7 berechneten Werte einzusetzen sind.

Tafel 4

Beispiele (18°)	ϱ g/cm³	α 1/Grad	$\varkappa$ 1/Atm
Wasser	0,9982	$1{,}80\ 10^{-4}$	$0{,}459\ 10^{-4}$
Quecksilber	13,5457	1,81	0,039
CS_2	1,263	11,8	0,927
Paraffinöl	0,892	7,6	0,87
Äthyläther	0,7192	16,2	1,83
Toluol	0,866	11,09	0,87
Nitrobenzol	1,203	8,3	0,47
Anilin	1,022	8,4	0,361
Pentan	0,626	16,0	2,42
CCl_4	1,5985	12,2	1,105
Petroleum	—	9,92	0,768

In Abb. 6 sind für die Systeme Wasser/Paraffinöl und Wasser/Schwefelkohlenstoff sowie für 3 Modell-Systeme die „Δp-Δt Kurven" gezeichnet, auf denen die durch Temperatur- und Druckänderungen erzeugbaren freien Schwebungen dieser Flüssigkeitspaare liegen. Die an den Kurvenpunkten vermerkten Zahlen beziehen sich auf das spezifische Gewicht der betreffenden gleichschweren Verteilung.

Bei der Wasser/Paraffinöl-Kurve sieht man, daß mit wachsender Temperaturerhöhung die spezifischen Gewichte der freien Schwebungen ein Maximum durchlaufen.

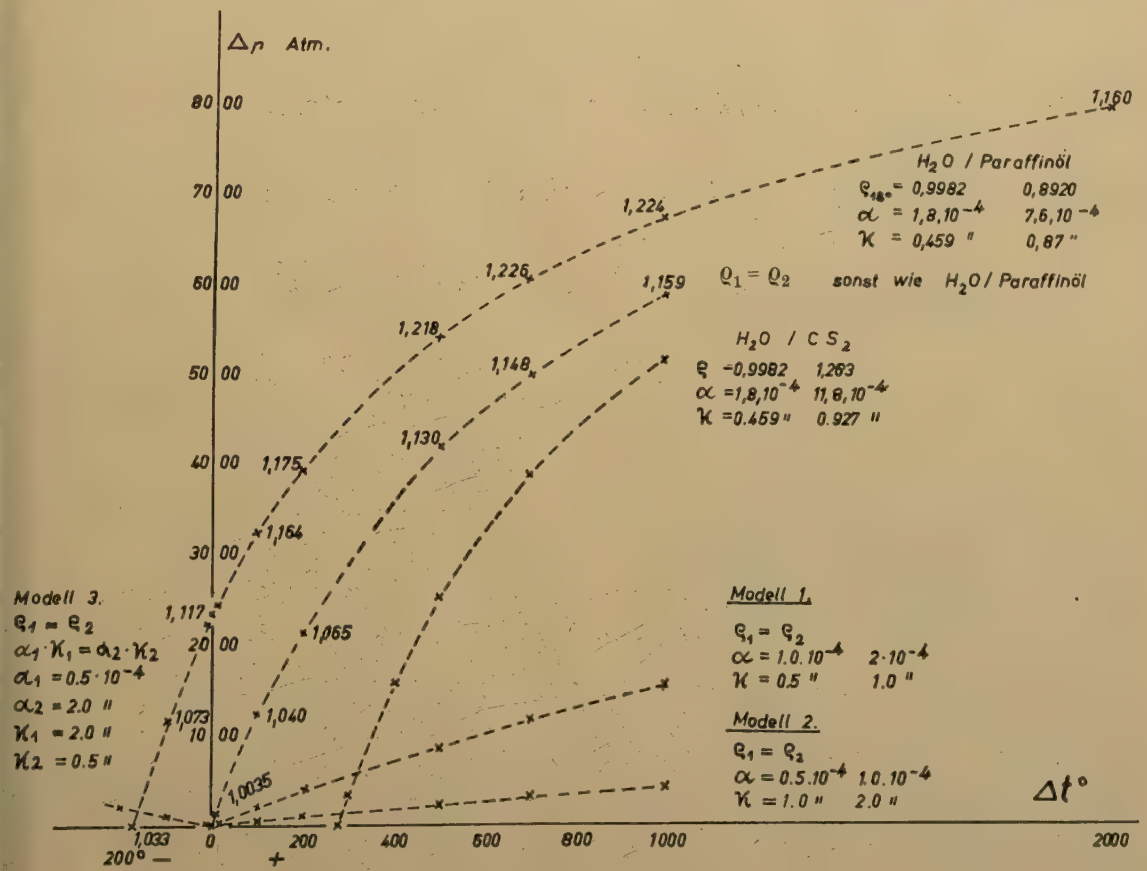


Abb. 6

Ferner zeigt sich, daß die gleichschweren Verteilungen von Wasser/Paraffinöl bzw. Wasser/Schwefelkohlenstoff nur mit Temperatur- und Druckänderungen zu erzielen sind, die sich entweder nur sehr schwierig oder überhaupt nicht verwirklichen lassen, ganz abgesehen davon, daß bei den hohen Temperaturen und Drucken die Konstanz der Koeffizienten völlig illusorisch wird.

Macht man das Paraffinöl durch Auflösung geeigneter Zusatzstoffe bei 18° und 1 Atm gleichschwer mit Wasser ($\varrho_1 = \varrho_2$) und setzt man voraus, daß sich dadurch die Koeffizienten des Paraffinöls nicht ändern, dann ergibt sich eine „Δp-Δt Kurve", die durch den Nullpunkt geht und unterhalb der „normalen" Kurve verläuft, d. h. bei gleichen Temperaturänderungen sind die zugehörigen Druckänderungen und infolgedessen auch die spezif. Gewichte der gleichschweren Verteilungen wesentlich kleiner als im normalen Fall.

Die Modellsysteme zeigen, wie man durch passende Wahl der Koeffizienten sehr flach verlaufende Kurven erzielen kann, die entweder nur schwach gekrümmt sind oder völlig linear verlaufen (Modell 3).

Es wurde bislang noch kein Flüssigkeitspaar gefunden, das diesen Modellen nur angenähert vergleichbar wäre.

B. Die allgemeine Bedeutung der freien Schwebungen

Wenn man auch grundsätzlich von beliebig geformten und beliebig großen Gebilden eines gegebenen Stoffes freie Schwebungen herstellen kann, so bilden sie keineswegs eine Erweiterung des Gebietes der kleinmolekularen Lösungen über das der kolloiden „Lösungen" in das Gebiet makroskopischer Lösungen.

Die Existenzbedingungen einer „freien Schwebung" sind prinzipiell andere als die einer „Lösung" oder einer „Suspension" oder einer „Emulsion", bei denen es sich stets um ungleichschwere Verteilungen handelt, die dem Einfluß der Schwerkraft unterliegen und nur durch eine der Schwerkraft entgegenwirkende Kraft an der spontanen Entmischung verhindert werden. Im Gleichgewicht der Kräfte bilden diese ungleichschweren Verteilungen eine „erzwungene Schwebung", deren Ausbildung bei den sich selbst überlassenen kleinmolekularen Lösungen sehr lange Zeiträume beansprucht. In der Praxis arbeitet man meistens mit ungleichschweren Verteilungen, die einer erzwungenen Schwebung zustreben.

Das gemeinsame Kennzeichen der freien und der erzwungenen Schwebungen ist nur ihre — im Idealfall — unendlich große Verteilungsbeständigkeit, die dadurch verwirklicht wird, daß man bei den ersteren den Schwerkraftunterschied künstlich zum Verschwinden bringt, während bei den letzteren unter Aufrechterhaltung des Schwerkraftunterschiedes der auf Entmischung zielenden Schwerkraft eine auf Vermischung gerichtete Kraft entgegen wirkt.

Der Begriff „freie Schwebung" kann im Grenzfall auch auf kleinmolekulare Verteilungen ausgedehnt werden, sofern zwischen den verschiedenen Molekülen kein Schwerkraftunterschied besteht.

Die Bedeutung der freien Schwebungen läßt sich in ihrem gesamten Umfang noch nicht übersehen. Besonders hervorzuheben sind folgende Anwendungsmöglichkeiten:

1. Die Anwendung gleichschwerer und ungleichschwerer Verteilungen zum vergleichenden Studium der Schwerkraftwirkung auf das Wachstum belebter und unbelebter Gebilde und auf ihr Verhalten bei Einwirkung äußerer Kräfte.

2. Die Anwendung gleichschwerer Verteilungen zum Studium freier Flüssigkeitsformen und zur Erzeugung von Gebilden, die unter dem Einfluß eines Schwerkraftunterschiedes zerstört werden (z. B. Polyeder-Tropfenschaum).

3. Die Anwendung gleichschwerer Teilchen als empfindliche Indikatoren für äußere Kraftwirkungen und Konzentrationsänderungen und für das Auftreten isotroper oder anisotroper Strukturen.

4. Die Anwendung gleichschwerer Verteilungen zur Erzielung

a) großer Stoffkonzentrationen von großer Verteilungsbeständigkeit;

b) lockerster Gerüste aus kolloiden, mikroskopischen und makroskopischen Teilchen eines gegebenen Stoffes;

c) schichtfreier Abscheidungen von homogen durchmischten kolloiden, mikro- und makroskopischen Teilchen eines gegebenen Stoffes, die jede beliebige Form besitzen können;

d) die Anwendung mikro- und makroskopischer freier Schwebungen als Modellsysteme für kleinmolekulare und kolloide Lösungen.

Hier eröffnet sich unter Verwendung von Film, Zeitraffer und Zeitlupe ein besonders weites Betätigungsfeld.

Die allgemein bekannt gewordenen Bemühungen Pickards, innerhalb einer langsam schwerer werdenden Hohlkugel in große Meerestiefen langsam hinabzusinken, in gewissen Tiefen zur Ausführung von Beobachtungen und Messungen frei zu schweben und schließlich in der erleichterten Hohlkugel wieder an die Meeresoberfläche emporzusteigen, sind ein Beispiel für die Anwendung einer freien bzw. angenähert freien Schwebung zur Erforschung von Meerestiefen („Bathyskop"). Dieser Vorgang entspricht im grundsätzlichen dem Aufstieg, Schweben und Abstieg eines Freiballons in der Luft.

C. Anwendungen

1. Freie Flüssigkeitsformen

Um Flüssigkeitsformen beobachten zu können, die sich nicht unter der Wirkung eines Schwerkraft-Unterschiedes ausbilden, ist die Anwendung freier Schwebungen ebenso unumgänglich wie bei der Erzeugung von Strukturen oder Verbänden, die durch geringe Schwerkraftunterschiede zerstört werden.

Bringt man einen Tropfen einer idealen Flüssigkeit in eine zweite gleichschwere Flüssigkeit, die mit der ersteren nicht mischbar ist, dann nimmt der frei schwebende Tropfen unter Abnahme seiner Grenzflächenenergie dank der freien Verschiebbarkeit seiner Moleküle Kugelform an, d. h., es bildet sich eine Form mit der kleinstmöglichen Minimalfläche.

Ist der Tropfen etwas schwerer als das Medium, dann sinkt er langsam zu Boden. Je nachdem ob der Gefäßboden nun von dem Tropfen benetzt wird oder nicht, nimmt er verschiedene Formen an:

Ist die Gefäßwand unbenetzbar, dann ruht der Tropfen unter Veränderung seiner Kugelform (d. h. unter Grenzflächenvergrößerung, die durch die Schwerkraft entgegen der Grenzflächenspannung hervorgerufen wird) völlig frei auf dem Gefäßboden.

Es bildet sich wieder eine Minimalfläche, die aber größer ist als die kleinstmögliche Minimalfläche, d. h. größer als das Minimum Minimorum.

Wird die Gefäßwand unter einem Randwinkel benetzt, der kleiner als 180° und größer als 0° ist, dann haftet der Tropfen auf dem Gefäßboden, und es bildet sich eine flüssigkeitsumhüllte „Kuppe", deren Grenzfläche unter den herrschenden Haftkräften wiederum eine Minimalfläche ist, deren Größe die des frei ruhenden Tropfens aber mehr oder weniger stark überschreitet.

Bei völliger Benetzung (Randwinkel = 0°), kriecht der Tropfen auf der Gefäßwandung entlang und bildet im Grenzfall einen Monofilm, dessen Form nicht mehr von der Schwerkraft, sondern ausschließlich von der Affinität zwischen Filmbildner und Filmträger abhängt. Ist die Oberfläche des Filmträgers kapillarenergetisch homogen, dann muß sich im Grenzfall ein kreisförmiger Film bilden, der eine mathematische und physikalische Maximalfläche darstellt.

Handelt es sich um einen Tropfen, der etwas leichter als das Medium ist, dann rahmt er auf und drückt gegen die Flüssigkeitsoberfläche. Besteht zwischen beiden Flüssigkeiten keine Affinität, dann bildet sich ein frei schwimmender Tropfen, der entweder auf oder unter der Flüssigkeitsoberfläche schwimmt.

Haftet der Tropfen auf Grund von Affinitätskräften auf der Flüssigkeitsoberfläche, dann bilden sich Linsen, die letzten Endes zu einem Monofilm spreiten, der stets kreisförmig ist und eine mathematische und physikalische Maximalfläche darstellt.

Besitzt der Tropfen eine anisotrope Struktur, die durch die Grenzflächenenergie nicht zerstört werden kann, dann kann der gleichschwere Tropfen keine Kugelform erreichen, sondern muß eine Gleichgewichtsform annehmen, die der Festigkeit des Tropfengerüstes in den verschiedenen Raumrichtungen entspricht.

Abb. 7a

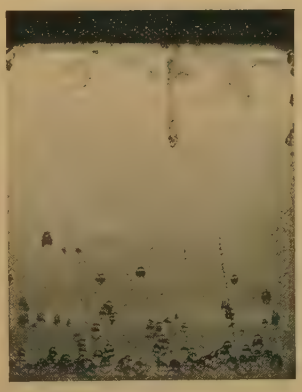


Abb. 7b

Abb. 7 Lamellentropfen schweben in gleichschwerer Flüssigkeit, wie Lamellenblasen in Luft, vereinigen sich zu einem Tropfenverband, und bilden einen Polyeder-Tropfenschaum, der völlig dem Polyeder Blasenschaum-entspricht

Abb. 7a Tropfen einer halbgesättigten wäßrigen NaCl-Lösung mit rot gefärbter Öl-Lamelle in gesättigter NaCl-Lösung. Der Lamellentropfen bildet sich beim Austritt des Film-Tropfens aus der rot gefärbten Lösung von Mg-Oleat in Paraffinöl, die auf der wäßrigen NaCl-Lösung schwimmt

Abb. 7b Tropfen einer benzolischen CCl_4-Lösung mit blau gefärbter Wasser-Lamelle in Benzol-CCl_4-Mischung. Der Lamellentropfen bildet sich beim Austritt des Filmtropfens aus der blaugefärbten Lösung von Na-Oleat in Wasser, die auf der Benzol-CCl_4-Schicht schwimmt

In ähnlicher Weise muß sich auch die anisotrope Struktur des Mediums auf die Form des gleichschweren Tropfens auswirken.

Entsprechende Formänderungen sind zu erwarten, wenn entweder der Tropfen in dem flüssigen Medium oder das den flüssigbleibenden Tropfen umgebende Medium anisotrop erstarrt.

Von den mannigfachen Erscheinungen, die auftreten, wenn der angenähert gleichschwere Tropfen mit dem Medium unter Gasentwicklung oder Hautbildung reagiert, sei ganz abgesehen.

Erwähnt seien noch die gleichschweren Lamellen-Tropfen, bei denen es sich um flüssigkeitsgefüllte „Seifenblasen" handelt, die ebenfalls wie Seifenblasen einen Polyederschaum bilden können.

2. Die Form- und Lage-Änderung angenähert gleichschwerer Körper in einem Diffusions-, Strömungs- oder Kraftfeld

a) Unterschichtet man Wasser mit einer spezifisch schwereren wäßrigen Lösung, der verschiedene gefärbte Kugeln zugesetzt sind, deren spezifisches Gewicht zwischen dem der Lösung und des Wassers liegt, dann wirkt jede Kugel in dem Diffusionsfeld als Indikator für ein bestimmtes spezifisches Gewicht bzw. für eine bestimmte Konzentration der Lösung. Mit der örtlichen Verschiebung der Kugeln kann man also die Ausbreitungsgeschwindigkeit der zugehörigen Konzentration während der Diffusion quantitativ verfolgen und zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten verwenden.

Im Schrifttum finden sich verschiedentlich Arbeiten, bei denen kleine Glasschwimmer als Indikatoren zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit benutzt wurden (Wilke u. Strathmeger[2]).

Die Empfindlichkeit und Genauigkeit, mit der gleichschwere Indikator-Körper auf Diffusions- und Konvektionsströme reagieren, wird umso größer, je kleiner der Körper ist, denn mit wachsender Größe wächst naturgemäß die Störung des Diffusions- und Strömungsfeldes in der Nachbarschaft des Körpers und seiner trägen Masse.

Zur Herstellung der Polystyrolkugeln verwendet man zweckmäßig ein Gemisch von
25 ccm Styrol (frisch destilliert: 39—40° C 12 mm)
25 ccm Benzol

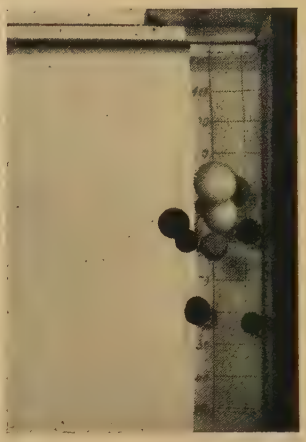


Abb. 8 Unterschiedlich gefärbte Polystyrol-Kugeln verschiedenen spez. Gewichtes als Indikatoren für gleichschwere Diffusionszonen bei der Diffusion einer konzentrierten wäßrigen NaCl-Lösung gegen Wasser. Die spez. Gewichte der Kugeln liegen zwischen 1.0551 bis 1,0784. Das spez. Gewicht der NaCl-Lösung beträgt 1.2043

2 Tropfen $TiCl_4$ in 3 ccm Benzol,
das beim Zusammengießen lebhaft reagiert und ein vorpolymerisiertes weiches Produkt liefert.

1 ccm des Vorpolymerisates werden in einem Guß in siedendes Wasser gebracht, wobei sich Kugeln von etwa 5 mm Dm. bilden. Nach einer Siededauer von 5 Minuten wird mit kaltem Wasser auf 60° C abgeschreckt und das Wasser sofort mit einer konzentrierten NaCl-Lösung unterschichtet, damit die Kugeln beim Absetzen nicht mit dem Gefäßboden in Berührung kommen und sich festsetzen und verformen. Nach einer halbstündigen Erhitzung auf 70° C ist die Polymerisation praktisch beendet. Man erhält hinreichend gut ausgebildete Kugeln, die bei Raumtemperatur genügend formbeständig sind.

Das Vorpolymerisat kann mit Sudanfarbstoffen angefärbt werden.

Ihr spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1.0300 und 1.0780 g/ccm.

Sie müssen stets unter Wasser aufbewahrt werden.

Verformte Kugeln nehmen in einer Diffusionsschicht von konz. NaCl-Lösung und Wasser bei 60—70° spontan wieder Kugelform an.

Eirich[3]) u. Mitarbeiter benutzten stab- und fadenförmige Gebilde in angenähert gleichschweren Flüssigkeiten, um mit derartigen Modellsystemen das Einstein-sche Viskositätsgesetz zu prüfen.

b) Tragen die gleichschweren Körper eine freie elektrische Ladung, so sind sowohl im homogenen wie im inhomogenen elektrischen Gleichspannungsfeld dieselben Erscheinungen zu erwarten wie bei der Elektrolyse eines kleinmolekularen Salzes.

Um die vorher beschriebenen Polystyrol-Kugeln aufzuladen, wurden sie im weichen Zustand mit pulverisierten Ionenaustauschern

[2]) E. Wilke u. Strathmeyer, Z. Phys. **40**, 309 (1926); Z. phys. Chem. **121**, 401 (1926); **116**, 215 (1925); vgl. W. Thomson in J. Cl. Maxwell „Theorie d. Wärme".

[3]) F. Eirich, H. Margaretha u. M. Bunzl, Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); vgl. a. J. G. Taylor, Proc. Roy. soc. Lond. (A) **103**, 58 (1923).

oberflächlich bedeckt und zwar mit einem pulverisierten Kationen-Austauscher (Wofatit P) bzw. Anionenaustauscher (Wofatit M).

Nach dem Erkalten haften die Pulverkörner fest auf der Kugeloberfläche, so daß die Kugel in dem einen Fall als makroskopisches polyvalentes Anion und im anderen Fall als makroskopisches polyvalentes Kation wirkt, deren Ladungen durch die entgegengesetzte Ladung kleinmolekularer Ionen kompensiert werden.

Es konnte zwar anfänglich ein deutliches Wandern der Kugeln im Gleichspannungsfeld nach der positiven bzw. negativen Elektrode beobachtet werden, aber die Bewegung kommt bald zum Stillstand. Vielleicht erklärt sich dies durch den Übergang anfänglich ionisierender Gruppen in nicht-ionisierende. Zum Ausgleich des spezifischen Gewichtes wurde dem Wasser in allen Fällen Traubenzucker zugesetzt.

Diese ziemlich rohen Versuche bedürfen noch einer erheblichen Verfeinerung.

Handelt es sich um elektroneutrale gleichschwere Körper in einem inhomogenen elektrischen Feld, dann treten auf dem Körper unsymmetrische Influenz- bzw. Polarisationsladungen auf, die zu gut sichtbaren Effekten führen: man beobachtet Wanderung - Abscheidung - Aufladung - Abstoßung-Wanderung usw., Orientierungen und bei makroskopischen Tropfen zusätzlich Formänderungen, Zersprühungen und Emulgierung (vgl. Abb. 9).

Abb. 9a ohne elektrische Spannung

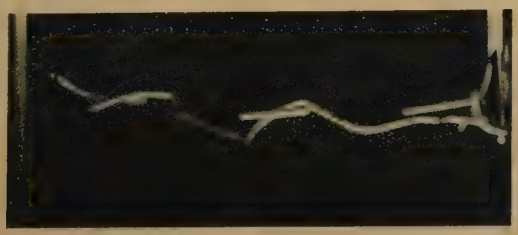


Abb. 9b bei 20 kV Gleichspannung. Die Stäbe orientieren sich parallel zur Feldrichtung und bilden eine Brücke

Abb. 9 Viskose-Stäbchen in einem gleichschweren Benzol/CCl_4-Gemisch

Bei isolierenden oder schlecht leitenden Körpern dauert die Entladung und Aufladung an den Elektroden eine gewisse Zeit.

Besonders interessant ist die Fadenbildung der gleichschweren Kugeln im hochgespannten Wechselfeld und die zwischen ihnen auftretende Funkenentladung.

Die Versuche wurden im wesentlichen mit gefärbten makroskopischen Gelatine-Hydrogel-Kugeln im Benzol/CCl_4Gemisch und mit gefärbten Wasser-Kugeln im gleichen Gemisch oder mit gefärbten Paraffinöl/CCl_4-Kugeln im Wasser ausgeführt.

Die dabei auftretenden Erscheinungen wurden in einem Farbfilm festgehalten, der an makroskopischen Objekten das Gleiche zeigt, wie der von Winkel[4]) an mikroskopischen und kolloiden Aerosol-Teilchen aufgenommene Schwarz-Weiß-Film.

In Abb. 10 sind diese Erscheinungen im Anschluß an Winkel kurz zusammengefaßt.

Kruyt u. Vogel[5]) konnten durch ultramikroskopische Beobachtung und Abbildung beweisen, daß sich auch in ungeschützten nach Bredig hergestellten Gold-Hydrosolen unter dem Einfluß einer Wechselspannung (0—250 Volt. 20 Hz bis Hochfrequenz) Fäden bilden, die den Elektrodenzwischenraum in der Quarzkammer eines Kardinoidkondensors überbrücken. Diese Fäden- und Girlanden-Bildung bedingt die starken Widerstandsverringerungen, die erstmalig von Pauli u. Russer[6]) bei Leitfähigkeitsmessungen an Goldhydrosolen festgestellt wurden und bei genügender Verdünnung des Sols verschwinden.

Der spinnwebartige Brückenschluß wird begünstigt durch wachsende Feinteiligkeit, wachsendes Spannungsgefälle, wachsende Teilchenkonzentration und Frequenzen, die oberhalb 500 Hz liegen.

Bei Frequenzen von 20 bis 500 bzw. 1000 Hz schwingen die freien Teilchen — den Cotton-Mouton'schen Beobachtungen entsprechend — je nach ihrer Masse im Wechselfeld mit. Ihre Amplitude kann dabei bis auf Null abnehmen und dann wieder auf ein Maximum anwachsen.

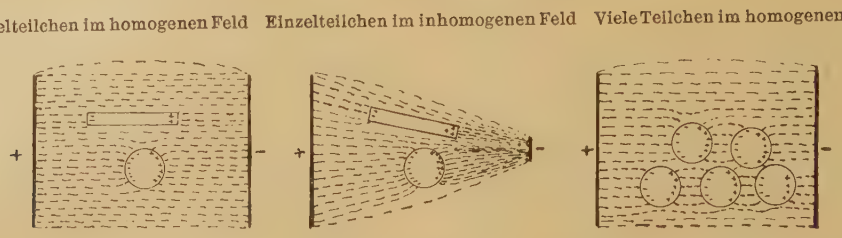
Ob das Goldsol reich oder arm an Elektrolyten ist, spielt für das Auftreten der Au-Fäden keine große Rolle.

---

[4]) A. Winkel, Verfahrenstechnik Z. VDI-Beih. **1941**, 25.

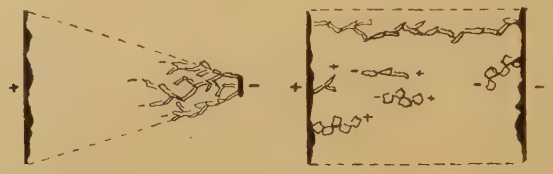
[5]) H. R. Kruyt u. J. G. Vogel, Kolloid-Z. **95**, 2 (1941).

[6]) Wo. Pauli u. Ed. Russer, Kolloid-Z. **58**, 25 (1932).



a) Ruhe b) Bewegung c) Zusammenballung bei genügend hoher Feldstärke

Abb. 10a im homogenen Feld bleiben sie in Ruhe
Abb. 10b im inhomogenen Feld bewegen sie sich in Richtung wachsender Feldstärke. Abscheidung-Aufladung-Abstoßung-Abscheidung-Aufladung-Abstoßung
Abb. 10c Viele ungeladene Teilchen machen ein homogenes Feld inhomogen. Bei genügend hoher Feldstärke (5000 V/cm) ballen sie sich im Elektroden-Zwischenraum zusammen



d) Buschartiges Wachstum, Zusammenballung: Verstärkte Abscheidung

Abb. 10d Feste Teilchen zeigen nadel-und buschförmiges Wachstum. (MgO. Fe_2O_3 usw.) Verstärkte Abscheidung durch Zusammenballung. Flüssige Teilchen fließen zu Tropfen zusammen und zeigen keine verstärkte Abscheidung: Tabaksrauch. Wassernebel. NH_4Cl + Überschuß von HCl bzw. NH_3

Umpolung bewirkt Umkehrung der Polarisation durch Ladungsverschiebung und nicht durch Teilchendrehung

Abb. 10 Das Verhalten ungeladener Feststoff-Teilchen im elektrischen Feld nach Winkel
Ungeladene Teilchen eines Isolators werden im elektrischen Feld polarisiert: Ladungsverschiebung

Auch Platin-Hydrosole (n. Bredig hergestellt) zeigen Faden- und Brückenbildung, während bei den in gleicher Weise hergestellten Silber-Hydrosolen die Fadenbildung weniger deutlich ist und die Brückenbildung ganz ausbleibt.

Bei den entsprechenden Kupfer- (bzw. Kupferoxyd-) Hydrosolen war die Fadenbildung selbst in inhomogenen Feldern nur vereinzelt zu beobachten. In einem jahrealten V_2O_5-Hydrosol war ebenso wie in einem (AgJ) J'-Hydrosol weder Faden- noch Perlschnur-Bildung festzustellen.

Die durch Fadenbildung verursachten unregelmäßigen Leitfähigkeitssteigerungen an Gold-Hydrosolen, die oftmals den 25-fachen Betrag erreichen, lassen sich durch Schwächung des Potentialgefälles in der Meßzelle völlig zum Verschwinden bringen. Man muß zu dem Zweck also einen großen Elektrodenabstand (etwa 12 mm) und eine kleine Wechselspannung benutzen.

Die Beobachtungen an makroskopischen gleichschweren Paraffin/CCl_4-Kugeln (1545-fache Vergrößerung) in Wasser können mit den Beobachtungen Muth's an verdünnter Milch, die 0,5 bis 5 μ große Fett-Teilchen enthält, verglichen werden. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch, daß bei den makroskopischen Tropfen keine schnurartige Aneinanderreihung in der Feldrichtung auftritt, während bei den mikroskopischen und kolloiden Fett-Teilchen der Milch eine deutliche Perlschnurbildung im Elektroden-Zwischenraum zu beobachten ist. Die makroskopischen Tropfen fließen bei Berührung zusammen.

Unter der Wirkung der Sekundärspannung eines kleinen Induktors treten die in lebhafter Brownscher Bewegung befindlichen Milch-Tröpfchen sofort zu perlschnurartigen Gebilden zusammen. Muth beobachtete dies mit einem Mikroskop bei 1545-facher Vergrößerung.

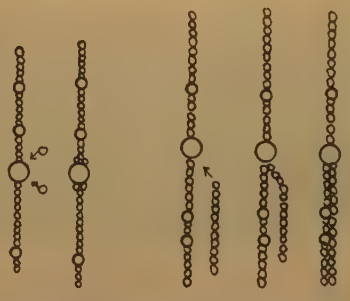


Abb. 11 Perlschnur-Bildung in verdünnter Milch unter der Wirkung eines hochgespannten Wechselfeldes nach Muth

Bei einer 20-fach verdünnten Milch kann man schon nach dem Bruchteil einer Sekunde Perlschnüre aus 5, 10 und 15 Einzeltröpfchen bemerken, deren Achsen in der Feldrichtung liegen.

Tröpfchen, die sich in der Nähe der Schnurenden befinden, kommen plötzlich in die Wirkungssphäre der Endglieder und werden aus 5 bis 8 μ Entfernung an diese herangerissen. Seitlich der Schnüre liegende Teilchen werden nicht angezogen, es sei denn, daß sie klein sind und neben einem kleinen Teilchen liegen, das an einem größeren haftet. Die Teilchen werden nicht senkrecht zur Schnur-Richtung angezogen, sondern meistens in einem spitzen Winkel (vgl. Abb. 11). Nach wenigen Sekunden sind fast alle Fett-Kügelchen in einer Schnur bzw. Doppelschnur angeordnet. Bei Aufhebung des Feldes zerfallen die Schnüre spontan in die ursprünglichen Tröpfchen.

Muth[7]) führt die Schnurbildung auf die Anziehung von Tröpfchen-Dipolen zurück, die im elektrischen Feld durch entgegengesetzte Verschiebung der Ladungsschwerpunkte (emulgiertes Teilchen und seine Gegenionen-Hülle) entstehen und im Wechselfeld einen stationären, schwingenden Dipol darstellen. Diese Theorie erklärt wohl die Ursachen des Tröpfchenverbandes in einer Schnur, aber nicht die elektrophoretischen Vorgänge, die der Schnurbildung vorausgehen.

Da nach Winkel eine „Fadenbildung" nur bei festen Teilchen zu erwarten ist, muß man den emulgierten Teilchen vielleicht eine durch den Krümmungsdruck oder die Emulgator- bzw. Stabilisatorhülle vergrößerte Formbeständigkeit zuschreiben, die es verhindert, daß die Tröpfchen unter der Wirkung des Wechselfeldes zu größeren Tropfen zusammenfließen. Möglicherweise könnte dieser Effekt bei erhöhter Temperatur eintreten.

Für die Deutung der im elektrischen Wechselfeld auftretenden Erscheinungen muß man von folgenden Überlegungen ausgehen:

Wenn sich bei einem Polwechsel die Polarisations- bzw. Influenzladungen ausgleichen können, bevor das neue Feld wirksam wird, dann sollten alle elektrisch bedingten Bewegungsvorgänge der „Teilchen ohne Eigenladung" von der Frequenz des inhomogenen Wechselfeldes unabhängig sein.

Vollzieht sich aber der Ladungsausgleich langsamer, dann verhält sich das Teilchen wie ein Dipol, dessen Dipolmoment sich unter dem Einfluß des verzerrten Wechselfeldes nicht nur in seiner Größe, sondern auch in seiner Richtung ändert, bis sich ein stationärer Wert eingestellt hat. Das Teilchen muß demnach in eine schwingende oder zitternde oder rotierende Bewegung geraten.

Bei metallisch leitenden Teilchen (Influenz) ist dieser Effekt kaum zu erwarten, wohl aber bei allen Polarisationsarten, wo er in verschiedenen Frequenzbereichen auftritt: bei der Elektronenpolarisation im Bereich der Lichtwellenlängen.

Besitzt das Teilchen von vornherein eine Eigenladung, dann muß es in seiner verzerrten Ionenwolke hin- und herschwingen — besonders beim Eintritt von Resonanz.

Vielleicht hängt mit diesen Schwingungen das unterschiedliche Verhalten zusammen, das bei kleinen gleichschweren Gelatine-Hydrogel-Kugeln in Paraffinöl/CCl_4 beobachtet wird, wenn sie einem Gleichspannungs- bzw. Wechselspannungsfeld ausgesetzt werden: Im Gegensatz zum Gleichspannungsfeld zeigen sie im Wechselfeld das Bestreben, sich in Fäden anzuordnen, die entweder von den Elektroden aus oder von irgendeinem Punkt des Elektrodenzwischenraums aus ihren Ursprung nehmen können. Man hat den Eindruck, daß die schwingenden Einzelteilchen in diese Anordnung getrieben werden, weil hier ihre elektrische Energie ein Minimum ist.

Gyemant bezeichnet den Elektrizitätstransport durch fadenförmig angeordnete stark deformierte Dipole als „intermittierenden Verschiebungsstrom", der auf der Verschiebung von Ladungsträgern im Molekül beruht und schließlich zum Durchschlag des Dielektrikums führt. Durch lokale Wärmeentwicklung kann teilweise Zersetzung (Verkohlung) eintreten, die einen normalen Leitungsstrom zur Folge haben kann.

Der Durchschlag eines wasserhaltigen Isolators (Wasser in Öl-Emulsion) erfolgt nach Gyemants[8]) Theorie durch „Dehnung der emulgierten Teilchen zu Rotationsellipsoiden mit nachfolgender Entladung zwischen den benachbarten Teilchen".

Dieser Durchschlag, der sich mit gleichschweren makroskopischen Flüssigkeits-Kugeln sehr deutlich demonstrieren läßt, ent-

[7]) E. Muth, Kolloid-Z. 41, 97 (1927); (vgl. a. Kruyt u. Vogel loc. cit. Abb. 5).

[8]) A. Gyemant, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. 4, 68 (1926).

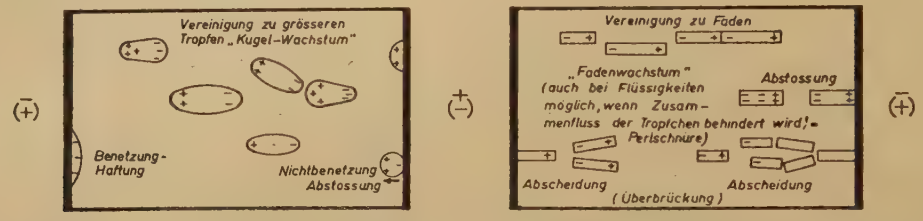
Das Teilchen ruht im homogenen Feld,

nachdem es sich verformt hat

$$p_K = \sigma(1/R_1 + 1/R_2)\ \text{dyn/cm}^2 = \text{const.}$$

von den Polen maximaler Ladungsdichte bzw. minimaler Oberflächenspannung tritt eine Strömung zu den Polen minimaler Ladungsdichte bzw. maximaler Oberflächenspannung auf.

nachdem es sich mit der Längsachse in die Feldrichtung gestellt hat.



Das homogene Feld wird durch das Auftreten vieler influenzierter bzw. polarisierter Teilchen in ihrer Nachbarschaft inhomogen. Örtliche Rauhigkeiten auf den Elektroden und Abscheidungen verstärken die Inhomogenität des Feldes. Infolgedessen: Anziehung — beschleunigte Wanderung — Vereinigung — langsame oder schnelle Entladung (je nach Leitfähigkeit des Materials) — Abscheidung — langsame oder schnelle Aufladung — Abstoßung — Wanderung usw. Der Wanderungssinn ist unabhängig von der Feldrichtung, er ist nur bestimmt durch die Richtung des wachsenden Feldes.

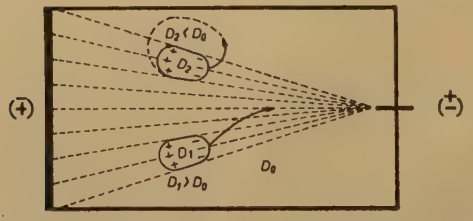
Anziehungskraft $k_1 \sim -x \cdot ne \cdot \mathfrak{E}_1$ dyn $\quad k_2 \sim -x \cdot ne \cdot \mathfrak{E}_2$ dyn $\quad x =$ Influenzkonstante

$$-\mathfrak{E}_1 \sim \text{const} \cdot x \cdot ne \qquad -\mathfrak{E}_2 \sim \text{const} \cdot x \cdot ne$$

$$k_1 - k_2 = \Delta k \qquad \Delta k = \text{const} \cdot \Delta\mathfrak{E}^2 \text{ dyn}$$

$$\text{const} \cdot \Delta\mathfrak{E}^2 \sim 6\pi\eta \cdot Ru$$

$$u \sim \text{const} \cdot \frac{\Delta\mathfrak{E}^2}{R\,6\pi\eta}\ \text{cm/sec}$$



Die Feldkraft wirkt immer normal zur Grenzfläche und ist stets nach dem Medium mit kleinerem D-Wert gerichtet. Sie ist proportional $\mathfrak{E}^2$ und unabhängig von der Feldrichtung

$$Z - Z_0 = (D - D_0)\,\mathfrak{E}^2/8\pi\ \text{dyn/cm}$$

$D > D_0 \rightarrow$ Zug in das Gebiet wachsender Feldstärke herein

$D_0 < D \rightarrow$ Druck aus dem Gebiet wachsender Feldstärke heraus.

Metallische Leiter verhalten sich wie Dielektrika mit unendlich großem D-Wert.

Abb. 12 Gleichschwere Verteilungen im Gleichspannungsfeld

Die elektrische Energie eines jeden Systems strebt einem Minimum zu. Die elektrische Energie eines Dielektrikums ist umso geringer, je stärker es polarisiert ist. Die Polarisation eines Körpers hängt von seiner Form ab. Sie ist im allgemeinen umso größer, je mehr die Form in der Feldrichtung gestreckt ist, weil dann der Einfluß der freien Ladung immer mehr in den Hintergrund tritt. Bei Flüssigkeiten wirkt die wachsende Oberflächenenergie der durch Polarisation hervorgerufenen Verformung entgegen, so daß schließlich Zerfall eintritt

spricht dem Überspringen von Elektronen zwischen den stark deformierten Molekülen eines homogenen Isolators.

Bei den im elektrischen Feld zu beobachtenden Formänderungen gleichschwerer Tropfen ist zu beobachten, daß die Tropfen stets Minimalflächen aufweisen, deren mittlere Krümmung für jedes Flächenelement konstant ist: $(1/R_1 + 1/R_2) = \text{const.}$ Außerdem müssen die Tropfen für jedes Flächenelement die allgemeine Laplacesche Bedingung erfüllen:

$$p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2) \pm \text{Zusatzdruck (Anziehung, Abstoßung, Schwerkraft usw.)} = \text{const.} \quad (9)$$

Wird demnach an einer Stelle des frei schwebenden Kugeltropfens die Kapillarspannung auf einem kleineren Wert gehalten als auf dem übrigen Teil der Tropfenoberfläche, dann muß die damit verbundene lokale Änderung des Krümmungsdruckes $[\sigma(1/R_1+1/R_2)]$ durch irgendeine lokale Änderung des Zusatzdruckes so kompensiert werden, daß der Druck p auf jedem Flächenelement des Tropfens wieder konstant wird.

Der Tropfen verändert dann unter den gegebenen Bedingungen solange seine Form, bis diese Forderung erfüllt ist.

Eine Kugel verändert sich auf diese Weise spontan in eine Spindel, wenn auf zwei gegenüberliegenden Polen die Kapillarspannung, z. B. durch elektrische Ladungen, verändert wird.

Diese durch reine Aufladung bedingten Formänderungen können natürlich durch elektrochemisch bewirkte Veränderungen der Tropfenoberfläche (Hautbildung, H_2- und O_2-Abscheidung) stark überdeckt werden.

In Abb. 12 ist das Verhalten gleichschwerer Verteilungen im Gleichspannungsfeld noch einmal kurz zusammengefaßt.

3. Der Aufbau lockerer Lagerungen aus langsam absetzenden Verteilungen

Es wurde schon erwähnt, daß sich bei der Filtration freier Schwebungen Filterkuchen bilden müssen, die keine Schichtung nach Größe und Form der Teilchen aufweisen. Die Teilchen sind in dem Kuchen so gelagert, wie es ihrer Verteilung in der freien Schwebung entspricht.

Berücksichtigt man ferner, daß sich nach Gans die anfängliche Orientierung stab- bzw. scheibenförmiger Teilchen zur Fallrichtung während eines sehr langsamen Absetzvorganges nicht merklich ändern kann, so ist zu erwarten, daß sich bei angenähert gleichschweren Schwebungen von Stäben und Scheiben, bzw. Fäden und Blättern, die sehr langsam absetzen, Sedimente bilden, die infolge völlig unorientierter Lagerung der Teilchen zunächst einen sehr lockeren Bau aufweisen müssen, dessen Dichte mit wachsender Zeit wahrscheinlich größer wird, weil diese lockeren Gerüste durch unvermeidbare Erschütterungen allmählich zusammenfallen.

Die nachfolgenden Abb. 13 u. 14 veranschaulichen diese Verhältnisse.

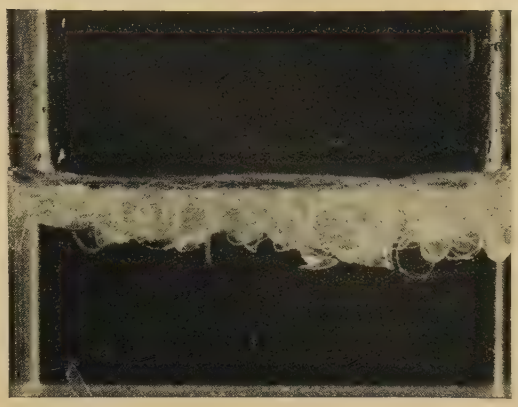


Abb. 13a Spez. Gewicht der NaCl-Lösung 1,060 g/cm³ (23° C) Raumerfüllung der aufgerahmten Scheiben in der Schicht: $\varepsilon = 0{,}095$ cm³/cm³

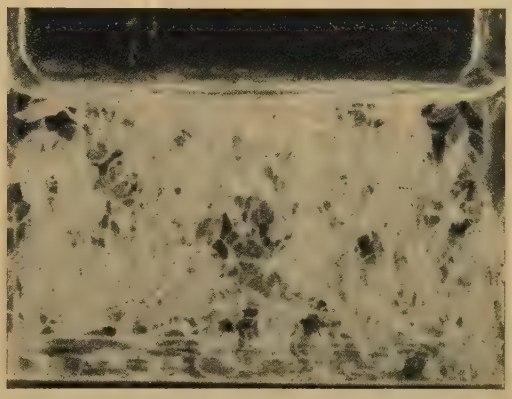


Abb. 13b Angenähert freie Schwebung. Spez. Gewicht der NaCl-Lösung 1,050 g/cm³ (21° C) $\varepsilon = 0{,}015$ cm³/cm³

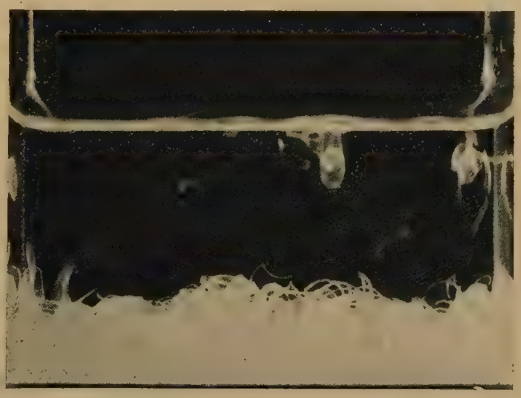


Abb. 13c Spez. Gewicht der NaCl-Lösung 1,0499 g/cm³ (21° C) Raumerfüllung der Scheiben in der abgesetzten Schicht: $\varepsilon = 0{,}056$ cm³/cm³

Abb. 13 1000 Polystyrol-Scheiben (0,5 cm Dm. 0,012 cm dick) vom spez. Gewicht 1,0500 g/cm³ in wäßrigen NaCl-Lösungen verschiedenen spez. Gewichtes. Gesamtvolumen der Scheiben: 2,39 cm³. Innenquerschnitt der Küvette: 42,2 cm²

Abb. 14a 20°C 762,2 mm Hg t = 0

Abb. 14b 14°C 0,6 mm Hg nach 90 Stunden

Abb. 14 55 Plexiglas-Stäbe (0,13 cm Dm. 1,5 cm lang) vom spez. Gewicht 1,1800 g/cm³ in angenähert gleichschwerer wäßriger NaCl-Lösung (20°C)
Bei Temperatur und Druckänderungen rahmen die Teilchen auf oder setzen ab. Die thermisch bedingte Konvektionsströmung der NaCl-Lösung zwingt den Stäben allmählich eine Orientierung auf

Sie beziehen sich auf Versuche, die mit kleinen Polystyrol-Scheiben bzw. Plexiglas-Stäben in angenähert gleichschweren wäßrigen Lösungen durchgeführt wurden, ohne daß dabei auf eine besondere Konstanz der äußeren Versuchsbedingungen und eine erschütterungsfreie Aufstellung der Küvetten Wert gelegt wurde. *(Fortsetzung folgt)*

Quellen und Lösen von Kasein

Von H. Brintzinger und H. Wolff (Heidenheim/Brenz)

(Eingegangen am 20. März 1950)

Damit Kasein in alkalischen Lösungen aufgelöst werden kann, muß es zuvor in Wasser gut vorgequollen werden. Da die Quellung des Kaseins in Wasser verhältnismäßig langsam erfolgt, der Quellungsgrad von Kasein in Wasser zudem nicht besonders groß ist, es für den Lösungsprozeß aber besonders günstig ist, wenn das zu lösende Kasein so weitgehend wie möglich gequollen ist, führten wir Versuche mit verschiedenen Salzen, Säuren und Basen durch, um deren Einfluß auf die Geschwindigkeit und den Grad der Quellung sowie auf den Lösungsvorgang von Kasein festzustellen. Selbstverständlich kommen Säuren für die Praxis, auch wenn sie den Quellungsvorgang sehr günstig beeinflussen, nicht in Frage, da für ihre Neutralisation ein entsprechender Mehrverbrauch an Lauge beim Lösen erforderlich würde.

Die Geschwindigkeit und der Grad der Quellung eines Körpers können durch die Ermittlung der Zunahme des Gewichts oder des Volumens des betreffenden Körpers oder, falls die Quellung nach jeder Richtung gleich erfolgt, durch die Vergrößerung des Körpers, z. B. dessen Durchmessers, festgestellt werden. Wir benützten der sicheren Durchführbarkeit und Genauigkeit wegen die letztere Methode. Hierbei wurden Größe und Geschwindigkeit der Quellung als lineare Vergrößerung etwa gleich großer Kasein-Körner mit möglichst geraden Grenzflächen mikroskopisch gemessen.

Das ausgesuchte Kasein-Körnchen wurde in eine Kammer nach Lassé, ein Objektträger mit aufgekittetem Glasrahmen, gebracht, die Korngröße mit Hilfe eines Okularmikrometers in Skalenteilen mikroskopisch gemessen und danach das Quellungsmittel vorsichtig hinzugefügt. Hierbei muß eine Platzveränderung des Kasein-Körnchens vermieden werden, da die Messung eines von der Skala verschobenen Körnchens, das unter diese zurückgeführt werden muß, an Genauigkeit verliert.

Das Wachstum des Körnchens wurde nun verfolgt und die Größe desselben nach 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 min. usw. bis zur Erreichung der maximalen Quellung bzw. bis zur Auflösung des Körnchens festgestellt. Die lineare Ausdehnung der Kasein-Körner wurde in Prozent der ursprünglichen Korngröße als Quellung ausgedrückt. Dieses Maß steht im Zusammenhang mit der Gewichtszunahme des Kaseins bei der Quellung.

Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 1 (für Salze und Säuren) und Tab. 2 (für Ammoniak und Natronlauge) eingetragen.

Einprozentige Lösungen von Kalziumrhodanid, Ammoniumrhodanid, Harnstoff, Kaliumtartrat und Ammoniumchlorid verlangsamen und verringern die Quellung von Kasein, verglichen mit dessen Quellung in Wasser; dagegen wird die Quellung durch einprozentige Lösungen von Kaliumrhodanid, Glykonsäure, Glykolsäure, Natriumazetat, Natriumzitrat und Kaliumzyanat sehr beträchtlich, um das zwei- bis nahezu vierfache, beschleunigt und erhöht.

Tabelle 1: Die Quellung von Kasein in verschiedenen 1 proz. Lösungen bei 24° C

Quellungsmittel	Prozentuale Quellung in Minuten nach Zusatz der Lösung 5′	10′	15′	30′	60′	90′	120′
Wasser	10,3	17,4	22,2	26,0	29,3	31,0	31,0
$Ca(SCN)_2$	7,7	11,2	12,4	14,4	16,2	16,2	16,2
NH_4SCN	5,8	10,8	15,4	20,0	23,0	23,0	23,0
$CO(NH_2)_2$	6,7	12,0	15,0	19,4	23,4	23,4	23,4
$K_2C_4H_4O_6$	10,5	15,8	18,5	21,0	21,0	21,0	
NH_4Cl	11,1	17,0	20,4	24,8	26,0	26,0	26,0
KSCN	20,0	36,0	48,0	60,0	60,0	60,0	
Glykonsäure	27,0	43,0	54,0	64,0	64,0	64,0	
Glykolsäure	40,0	60,0	70,0	80,0	80,0	80,0	
$NaC_2H_3O_2$	33,0	57,0	73,0	95,0	95,0	95,0	
Natriumzitrat	12,0	22,5	30,6	54,0	90,0	104,0	104,0
KCNO	15,0	28,0	39,0	65,0	100,0	113,0	113,0

Tabelle 2: Die Quellung von Kasein in Ammoniaklösungen und Natronlauge bei 24° C

Quellungsmittel	Prozentuale Quellung in Minuten nach Zusatz der Lösung 1′	2′	3′	4′	5′	6′	10′
0,1 proz. Ammoniaklösung	108,0	142	150	158	183	200	200
1 proz. Ammoniaklösung	150	200	208		216	216	216
0,5 proz. Ammoniaklösung	175	208	225	234	242	250	250
0,1-0,02 proz. Natronlauge	Bei diesen sehr verdünnten Alkalilaugen ist die Quellung des Kaseins mikroskopisch nicht mehr zu verfolgen; sie verläuft sehr schnell und so weitgehend, daß sich die Ränder des Kaseinkörnchens optisch nicht mehr vom Lösungsmittel unterscheiden, was praktisch einer Auflösung entspricht.						
>0,1 proz. Natronlaugen	Natronlauge, die konzentrierter als etwa 0,1% ist, bringt zwar das Kasein zum raschen und auch weitgehenden Quellen, aber die Teilchen quellen infolge Verschmierung der Oberfläche nicht durch, so daß beim Versuch des Lösens ungelöste, schmierige Teile zurückbleiben.						

Aber die Wirkung dieser Verbindungen ist gering im Vergleich zur Wirkung von 0,1 bis 1 proz. Ammoniaklösungen. Hier erreicht die Quellung schon nach 6 Minuten das Maximum mit dem etwa sieben- bis achtfachen Betrag der Quellung in Wasser, die außerdem erst nach etwa 90 Minuten ihren maximalen Wert erreicht.

Noch stärker ist der Einfluß von sehr verdünnter, 0,02 bis 0,1 proz. Natronlauge auf die Quellung von Kasein, das außerordentlich schnell und völlig homogen so weitgehend durchquillt, daß der Quellungsvorgang mikroskopisch nicht mehr verfolgt werden konnte. Ganz anders wirkt sich aber Natronlauge, die konzentrierter als 0,1 proz. ist, auf die Quellung von Kasein aus. In dieser quillt die Oberfläche des Kasein-Körnchens rasch zu einer schmierigen Masse auf, die aber den Zutritt des Quellungsmittels ins Innere verhindert, auch offensichtlich eine Veränderung verursacht, denn das Kasein geht nur noch zum Teil in Lösung.

So wie Gelatine, die in gequollenem Zustand sich in heißem Wasser leicht löst, in eine schmierige, sich nicht mehr lösende Masse übergeht, wenn sie ungequollen in kochendes Wasser gebracht wird, verhält sich also das Kasein gegenüber seinem Lösungsmittel Natronlauge. In Wasser oder sehr verdünnter Lauge vorgequollenes Kasein löst sich spielend in etwas konzentrierterer Natronlauge, es löst sich aber nicht mehr vollständig, sondern bildet schmierige Klumpen, wenn es nicht vorgequollen in konzentriertere Natronlauge gebracht wird.

Ausgehend von diesen Erfahrungen wurden Lösungsversuche in größerem Maßstab durchgeführt, bei denen zwanzigprozentige Kaseinlösungen in einprozentiger Natronlauge hergestellt wurden:

Rührte man 11,1 kg lufttrockenes Kasein in 30 Liter einer 0,1 proz. Natronlauge ein, so war die Quellung des Kaseins bei fortdauerndem Rühren schon nach 20 Minuten so weit vorgeschritten, daß nun noch 20 Liter Natronlauge, die 470 g NaOH enthielten, langsam zugegeben werden konnten, wobei nach weiteren zwanzig Minuten dauerndem Rühren eine völlig homogene Natriumkaseinatlösung erhalten wurde. Weitere Versuche bei denen zum Einquellen des Kaseins Natronlauge niedrigerer Konzentration, z. B. 0,05 oder 0,02 proz. Natronlauge angewandt wurde, lieferten in derselben kurzen Zeit ebenfalls völlig klare Lösungen.

Rührte man aber 11,1 kg Kasein in 30 Liter einer 0,5 proz. Natronlauge ein, so beobachtete man die Bildung eines dicken, schmierigen Breies, der dem Rühren einen beträchtlichen Widerstand entgegensetzte und der auf die nach halbstündigem Rühren erfolgte Zugabe von 20 Litern Natronlauge, die 350 g NaOH enthielten, keine klare und homogene Kaseinlösung, auch nicht nach längerem Rühren, gab. Die Kaseinkörner waren in der 0,5 proz. Natronlauge nicht richtig durchgequollen. Diese Erscheinung machte sich bei Verwendung einer einprozentigen Natronlauge als Quellmittel für das Kasein in noch wesentlich verstärktem Maße bemerkbar.

Zur raschen Herstellung einer ammoniakalischen Kaseinlösung rührte man z. B. 11,1 kg Kasein in 47—48 Litern einer 0,5 proz. Ammoniaklösung ein und gab nach 20 Minuten 2—3 Liter einer 25 proz. Ammoniaklösung unter weiterem Rühren zu. Nach zehn bis zwanzig Minuten, also einer Gesamtrührdauer von 30—40 Minuten, wurde so eine klare Kaseinlösung erhalten.

Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern

Von H. Brintzinger und H. Wolff (Heidenheim/Brenz)

(Eingegangen am 20. März 1950)

Die aus Kasein hergestellten, durch Formaldehyd gehärteten Eiweißkunstfasern haben bekanntlich oft die unerwünschte Eigenschaft, daß schon durch kurzes Kochen in Wasser infolge Aufspaltung der mit Formaldehyd herbeigeführten Vernetzung der Makromoleküle ihr Aufnahmevermögen für Wasser, also ihr Quellungsvermögen, um ein Vielfaches erhöht wird. Die durch das Kochen bewirkte Qualitätsverminderung der Kaseinfasern macht sich aber nicht nur durch die starke Erhöhung des Quellvermögens bemerkbar, denn die ursprünglich weiche und elastische, wollähnliche Faser wird spröde und brüchig, sie verklebt zu Klumpen; Trocken- und Naßfestigkeiten sinken, falls überhaupt noch meßbar, auf ganz geringe Werte ab.

Das Quellungsvermögen der Kaseinfasern steht in einem gewissen Zusammenhang mit den Gebrauchseigenschaften dieser Fasern, d. h. je geringer das Quellungsvermögen ist, umso günstiger sind im allgemeinen auch die anderen Fasereigenschaften. Auf jeden Fall sind Kaseinfasern mit hohem Quellungsvermögen und geringer Kochbeständigkeit nur wenig oder nicht brauchbar.

Es erschien uns interessant, Untersuchungen darüber durchzuführen, die Kochempfindlichkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern so weit herabzusetzen, daß sie auch längeres Kochen ohne wesentliche Erhöhung des Quellvermögens und ohne ernstliche Verringerung ihrer Weichheit, Elastizität und Festigkeit auszuhalten imstande sind.

Zur Erreichung dieses Ziels ließen wir eine große Zahl von Stoffen, von denen wir annahmen, daß sie mit Carboxyl- und in α- oder β-Stellung zu dieser befindlichen NH- bzw. NH_2-Gruppen zweier oder mehr benachbarter Kaseinmoleküle unter Vernetzung derselben innere Komplexverbindungen zu bilden vermögen, auf Kasein und zwar meist auf mit Formaldehyd gehärtetes Kasein einwirken.

Wir führten so zahlreiche Versuche mit Gerbstoffen und komplexbildenden Ionen unter den verschiedensten Bedingungen von Konzentration, Wasserstoffionenkonzentration, Fremdelektrolytkonzentration, Temperatur usw. durch und stellten von jeder auf diese Weise hergestellten Faserprobe das Quellungsvermögen und Aussehen ohne, sowie nach halb- und zweistündiger Kochprobe fest.

Auf diese Weise fanden wir einige besonders ausgezeichnete Stoffe, die unter bestimmten Versuchsbedingungen eine so grundlegende Verbesserung der Kaseinfaser bringen, daß diese nunmehr ohne hart und spröde zu werden und ohne zu Klumpen zusammen zu kleben sowie ohne ihr Quellungsvermögen nennenswert zu verändern zweistündiges Kochen in Wasser gut übersteht. Auch für die Veredlung von Seide, insbesondere aber von Wolle erwiesen sich diese Verbindungen als ausgezeichnet.

Die Durchführung der Versuche

Jeweils 10 g Kasein-, Wolle- oder Seide-Fasern wurden in 1 Liter der auf ihre Eignung für die Faserveredlung zu untersuchenden Lösung gebracht und in dieser eine bestimmte, bei den Versuchsergebnissen angegebene Zeitdauer langsam gerührt, danach aus der Lösung genommen, abgepreßt und $^1/_2$ Stunde unter einer Brause im Büchnertrichter intensiv mit Leitungswasser gewaschen, nochmals abgepreßt und an der Luft getrocknet.

Jeweils ein Viertel der trockenen Probe wurde für die Prüfung auf Kochfestigkeit $^1/_2$ Stunde bzw. 2 Stunden in destilliertem Wasser gekocht und hierauf an der Luft getrocknet.

Als Maß für die Qualität der Fasern benutzten wir die Größe des Quellungsvermögens derselben in destilliertem Wasser, da das Quellungsvermögen mit Hilfe des Zeißschen Lanameters leicht zu messen ist, und die wichtigsten Eigenschaften der Eiweißfasern in enger Beziehung zu deren Quellungsvermögen stehen.

Von grundlegender Bedeutung für die Qualität der Fasern ist deren Kochbeständigkeit, für welche wir als Maß das Verhältnis der Quellung der gekochten zur Quellung der nicht gekochten, unbehandelten, benutzten. Ist also die Größe der Quellung der ursprünglichen Faser 11,2%, die der gekochten Faser 56,8%, so ist die Kochfestigkeitszahl der gekochten Faser Kfz: 11,2:56,8 = 0,198. Bei der Kochfestigkeitszahl = 1 wäre also das Quellungsvermögen der gekochten genau gleich dem Quellungsvermögen der ursprünglichen Faser. Die Faser wäre dann durch die Veredlung völlig kochfest geworden. Je weiter die Kochfestigkeitszahl also unter 1 ist, umso weniger kochfest ist die betreffende Faser. In manchen Fällen, insbesondere bei der veredelten Wolle und Seide ist die Kochfestigkeitszahl größer als 1.

Das Quellungsvermögen einer Faser kann nach verschiedenen Methoden ermittelt werden, z. B. durch die Bestimmung der Gewichtszunahme einer abgewogenen Fasermenge bei deren Sättigung mit Wasser oder durch die Messung der Zunahme des Faserdurchmessers. Da sich der Faserdurchmesser

und dessen Änderung mit Hilfe des Zeiß-Lanameters schnell und genau messen läßt, wählten wir diese Methode zur Bestimmung des Quellungsvermögens der Faser.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Ein Faserstückchen wurde auf einen Objektträger mit aufgekittetem Rahmen gebracht, mit einem Deckglas überdeckt, mit Hilfe des Lanameters zunächst der Durchmesser der trockenen Faser und hierauf nach Zugabe von destilliertem Wasser, das mit Hilfe einer Kapillare unter das Deckgläschen gebracht wurde, der Durchmesser der nassen Faser nach deren quantitativen Quellung gemessen. Diese Messung wurde fünfmal mit neuen Faserstückchen wiederholt und aus sämtlichen Messungen der Mittelwert der prozentualen Quellung der betreffenden Faserart errechnet. Alle Messungen wurden bei 24° C durchgeführt.

Folgende Daten charakterisieren die unveredelte ungekochte und gekochte Faser:

	Ungek. Faser	Gekochte Faser
Quellung	11,2 %	56,8 %
Aschegehalt	2,91 %	3,68 %
Farbe	gelblich-weiß	gelblich-weiß
Griff	weich, elastisch	hart, spröde, brüchig
Kochfestigkeitszahl	Kfz = 11,2 : 56,8 = 0,198.	

Veredlungsversuche an Kaseinfasern

1. Veredlungsversuche mit pflanzlichen Gerbstoffen und Gerbextrakten

Durch eine 24 stündige Einwirkung von in der Konzentration abgestuften Gerbstofflösungen auf die Kaseinfasern konnte eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Kochfestigkeitszahl bis auf nahezu 0,600, insbesondere mit Eichenholzextrakt, Quebrachoextrakt, Sumachextrakt und Gambirextrakt erzielt werden. Diese Verbesserung reichte aber noch nicht aus, außerdem stand die Verfärbung der Fasern ins gelbgrüne bis braune einer praktischen Anwendung dieser Produkte entgegen.

2. Veredlungsversuche mit anorganischen Verbindungen

Erfolgversprechender, sowohl hinsichtlich Erhöhung der Kochfestigkeit als auch der Färbung wegen, erschienen Veredlungsversuche mit anorganischen Verbindungen. Die durch Behandlung mit Lanthan-, Zirkon-, Thorium- und Aluminium-Verbindungen unter geeigneten Versuchsbedingungen veredelten kochfesten Kaseinfasern haben noch die unveränderte gelblich-weiße Farbe, während die titanveredelte Faser gelb und die chromgegerbte Faser graublau ist.

a) Veredlung durch Chromgerbung mit dem Ein- und Zweibadverfahren

Es war naheliegend, die Veredlung der Kaseinfaser zunächst durch Chromgerbung zu erreichen. Hierfür kamen sowohl das Einbad- als auch das Zweibad-Verfahren in Betracht. Beim Einbadverfahren benützte man Lösungen von Chromalaun, denen gerade soviel Natriumkarbonat zugesetzt wurde, daß der bei der Zugabe zunächst ausgeschiedene Niederschlag sich eben noch löste. So bildete sich ein stark „verolter" Chromkomplex mit einem für Gerbstoffe charakteristischen Teilchengewicht um etwa 1000.

Beim Zweibadverfahren nützt man das ausgezeichnete Diffusionsvermögen von Dichromat-Ion aus, das sehr rasch in den zu gerbenden Stoff diffundiert, diesen in kurzer Zeit also völlig homogen erfüllt. Durch das anschließende Reduktionsverfahren im zweiten Bad wird das Dichromat-Ion in dem zu gerbenden Stoff, z. B. mit Natriumthiosulfat, zu Chrom (III) reduziert, wodurch die Gerbung erfolgt.

Das erste Bad enthält eine etwa 5—6 proz. Lösung von Kaliumdichromat in sehr verdünnter Säure; im zweiten Bad befindet sich eine etwa 15 proz. Natriumthiosulfatlösung, die ganz schwach angesäuert ist.

Tabelle 1

Mit Chrom im Einbadverfahren veredelte Kaseinfasern

Lösung	pH	Behandlungsdauer Stunden	Quellung ungekochte Faser Proz.	Quellung gekochte Faser Proz.	Kfz. bezogen auf die ursprüngliche Faser	Asche-Proz. ungekocht/gekocht	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
1 proz. Chromalaunlösung	3,3	3	8,1	15,6	0,717	3,93/3,54	graublau	weich, elastisch
in 0,08 proz.	3,3	6	10,6	14,0	0,800	3,99/4,01	graublau	weich, elastisch
Na_2CO_3-Lsg.	3,3	24	8,7	10,6	1,056	4,32/4,36	graublau	weich, elastisch
5 proz. Chromalaunlösung	3,5	3	19,3	49,3	0,227		graublau	etwas weniger weich und elastisch
in 0,08 proz.	3,5	6	11,4	32,0	0,350		graublau	
Na_2CO_3-Lsg.	3,5	48	7,9	19,6	0,571	4,62/4,41	graublau	

Die angeführten Versuche wurden aus einer größeren Zahl ausgewählt. Die Veredlung der Kaseinfaser gelang am besten mit einer einprozentigen Chromalaunlösung, die in Bezug auf Natriumkarbonat 0,08 proz. war. Die graublaue Faser war auch noch nach einhalb- bzw. zweistündigem Kochen sehr weich und elastisch. Aus dem praktisch gleichgebliebenen Aschengehalt geht hervor, daß durch das Kochen der Faser in Wasser kein Eiweiß gelöst wird, während bei der unveredelten Faser der Aschegehalt von 2,91% durch einhalbstündiges Kochen auf 3,68% stieg, da in diesem Fall Eiweiß in Lösung ging.

Tabelle 2
Mit Chrom im Zweibadverfahren veredelte Kaseinfasern

Lösung	p_H	Behandlungsdauer, Std.	Quellung: ungekochte Faser, Proz.	Quellung: gekochte Faser, Proz.	Kfz., bezogen auf die ursprüngl. Faser	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
a) 1 proz. $K_2Cr_2O_7$-Lösg. in 0,5 proz. Salzsäure b) 3 proz. $Na_2S_2O_3$-Lösg. in 0,1 proz. Salzsäure	1,1 4,5	3 3	10,2	10,3	1,09	graugrün	sehr weich und elastisch
a) 1 proz. $K_2Cr_2O_7$-Lösg. in 0,5 proz. Schwefelsäure b) 3 proz. $Na_2S_2O_3$-Lösg. in 0,1 proz. Schwefelsäure	1,1 4,5	3 3	12,0	16,0	0,700	bräunl.-grün	weich und elastisch

Auch das Chromzweibadverfahren lieferte, insbesondere bei Anwendung von 0,1 proz. Salzsäure als Lösungsmittel für das Kaliumdichromat sowie das Natriumthiosulfat eine sehr gut kochfeste Kaseinfaser von graugrüner Farbe. Die Faser behielt auch nach einhalb- bzw. zweistündigem Kochen noch ihren weichen Griff.

b) Veredlung mit Aluminiumverbindungen

Eine größere Zahl von Aluminiumverbindungen ließen wir unter den verschiedensten Bedingungen der Konzentration, des „Verolungsgrades" usw. auf die Kaseinfaser einwirken. Die „Verolung" variierten wir durch die Zugabe abgestufter Mengen Natriumkarbonat zu den Lösungen von Aluminiumsulfat, Ammoniumaluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumnitrat u. a. Dabei wurden in der Farbe kaum veränderte, also gelblich-weiße Fasern mit Kochfestigkeitszahlen von 0,450—0,750 erhalten. Die Kochfestigkeit war also weniger gut als im Falle der mit Chromverbindungen veredelten Kaseinfasern, was auch durch die geringere Elastizität und den weniger weichen Griff der gekochten Fasern zum Ausdruck kam.

c) Veredlung mit Lanthanverbindungen

Verschiedene Lanthansalze wurden unter verschiedenen Bedingungen von Konzentration, Fremdelektrolyt und Temperatur auf die Kaseinfaser zur Einwirkung gebracht. Dabei ergab sich als bestes Veredlungsbad eine Lösung, die 1% Lanthansulfat und 2% Natriumazetat enthielt. Die Versuchsdaten hierfür sind in Tab. 3 angegeben.

Durch das angegebene Lanthansalzbad wurde die Kaseinfaser ohne Farbänderung sehr verbessert. Selbst nach zweistündigem Kochen war der Griff der Faser noch unverändert weich.

d) Veredlung mit Titanverbindungen

Verschiedene einfache und komplexe Titanverbindungen, wie Titantrichlorid, Titansulfat, Kaliumtitanfluorid, Kaliumtitanrhodanid, Kaliumtitantartrat, Titan(III)-triäthanol-

Tabelle 3
Mit Lanthansulfat in Natriumazetatlösung veredelte Kaseinfasern

Lösung	p_H	Behandlungsdauer, Std.	Quellung: ungekochte Faser, Proz.	Quellung: gekochte Faser, Proz.	Kfz.	Asche Proz. ungek./gekocht	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
1 proz. Lanthansulfat in 2 proz. Natriumazetatlösung	6,8	3	10,6	19,6	0,571	5,98 / 5,58	gelblich-weiß	weich, elastisch
	6,8	6	9,9	16,6	0,675	5,95 / 6,29	gelblich-weiß	weich, elastisch
	6,8	24	8,8	12,7	0,880	7,24 / 7,46	gelblich-weiß	sehr weich, elastisch

aminkomplex, Kaliumtitanyloxalat in wäßriger Lösung sowie in Gegenwart verschiedener Fremdelektrolyte wurden bei verschiedener Konzentration mit der Kaseinfaser in Reaktion gebracht. Dabei wurde in den meisten Fällen eine Verbesserung der Fasereigenschaften erzielt. Die besten Ergebnisse brachten Lösungen, die 1—2% Kaliumtitanyloxalat und 1% Schwefelsäure enthielten. Die Farbe der so veredelten Kaseinfaser ist gelb, der Griff der gekochten Faser ist sehr weich, der Aschegehalt der gekochten und ungekochten Faser ist praktisch gleich. Die Versuchsergebnisse, die mit den wirksamsten Veredlungsbädern erhalten wurden, sind in Tab. 4 aufgeführt.

Während durch wäßrige Lösungen von Kaliumtitanyloxalat allein die Kochfestigkeitszahlen nur auf etwa 0,450 erhöht werden, läßt sich durch 1—2 proz. Kaliumtitanyloxalatlösungen, die in Bezug auf Schwefelsäure 1 proz. sind, die Kochfestigkeitszahl der Kaseinfaser auf 0,9—1,0 erhöhen. Die Faser wird durch diese Behandlung also praktisch kochfest. Verringert man den Schwefelsäuregehalt des Bades unter 0,5% oder erhöht man ihn über 1,5%, so geht die Wirkung des Veredlungsbades auf die Kaseinfaser zurück. Das in der Tabelle angegebene Bad mit 2% Kaliumtitanyloxalat und 1% Schwefelsäure erwies sich als bestes der zahlreichen von uns untersuchten Titanbäder.

e) Veredlung mit Zirkonverbindungen

Aus einer größeren Reihe von Zirkonverbindungen, deren Einwirkung auf Kaseinfasern unter den verschiedensten Bedingungen studiert wurde, hob sich Zirkonsulfat als am wirksamsten hervor. Es wurde in einer Lösung angewandt, die sowohl in Bezug auf Zirkonsulfat als auch Schwefelsäure 1 proz. war. Höhere und niedrigere Schwefelsäurekonzentrationen der Zirkonsulfatbäder gaben niedrigere Kochfestigkeitszahlen. Mit dem günstigsten Zirkonsulfatbad veredelte Kaseinfasern behielten auch nach zweistündigem Kochen noch vollkommen ihre Weichheit und Elastizität. Die Farbe der Kaseinfaser erfährt durch die Veredlung mit Zirkonsulfat keine Veränderung.

Tabelle 4

Mit Kaliumtitanyloxalat veredelte Kaseinfasern

Lösung	p_H	Behandlungsdauer, Std.	Quellung: ungekochte Faser, Proz.	Quellung: gekochte Faser, Proz.	Kfz.	Asche, Proz. ungekocht/gekocht	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
1 proz. Kaliumtitanyloxalat in 1 proz. H_2SO_4	1,6	6	8,3	13,6	0,823	6,89/7,12	gelb	sehr weich und elastisch
	1,6	24	9,8	12,3	0,910	7,92/8,19	gelb	sehr weich und elastisch
2 proz. Kaliumtitanyloxalat in 1 proz. H_2SO_4	1,6	6	11,1	18,4	0,608	7,50/7,65	gelb	sehr weich und elastisch
	1,6	24	10,7	10,9	1,027	7,70/7,71	gelb	sehr weich und elastiseh

Tabelle 5

Mit Zirkonsulfat veredelte Kaseinfasern

Lösung	p_H	Behandlungsdauer, Std.	Quellung: ungekochte Faser, Proz.	Quellung: gekochte Faser, Proz.	Kfz.	Asche, Proz. ungekocht/gekocht	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
1 proz. Zirkonsulfat $^1/_2$ proz. H_2SO_4	1,8	24	8,2	15,8	0,708	6,86/6,36	gelblich-weiß	sehr weich und elastisch
1 proz. Zirkonsulfat 1 proz. H_2SO_4	1,0	24	10,3	13,5	0,830	7,64/7,90	gelblich-weiß	sehr weich und elastisch
1 proz. Zirkonsulfat $1^1/_2$ proz. H_2SO_4	1,0	24	13,0	23,5	0,476	7,03/7,45	gelblich-weiß	weich und elastisch

Auch 1—2 proz. Thoriumsulfatlösungen (p_H 2,3) veredelten Kaseinfasern. Um eine Kochfestigkeitszahl von 0,740 zu erhalten, war allerdings eine 2—3 tägige Behandlungsdauer der Fasern erforderlich. Der Aschegehalt dieser Fasern war dann 11,3%/ 11,8%. Die Fasern blieben auch nach dem Kochen gelblichweiß sowie weich und elastisch.

Veredlungsversuche mit Wolle und Seide

Die Möglichkeit der Verbesserung künstlicher Eiweißfasern durch die Einwirkung von Metallsalzen, legte den Gedanken nahe, auch die natürlichen Eiweißfasern, Wolle und Seide, in ähnlicher Weise zu veredeln, also deren Quellungsvermögen in Wasser zu verringern sowie deren Kochfestigkeit zu erhöhen.

Dies gelang auch mit beiden Faserarten, ganz besonders gut mit Wolle, deren Quellungsvermögen auf etwa die Hälfte herabgesetzt und deren Kochfestigkeitszahl etwa verdoppelt wurde, während im Falle der Seide das Quellungsvermögen auf etwa $^2/_3$ verringert und die Kochfestigkeitszahl um etwa 25—100% erhöht wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 6 aufgeführt.

Zusammenfassung

Künstliche und natürliche Eiweißfasern können durch geeignete Metallverbindungen unter bestimmten Versuchsbedingungen in ihren Eigenschaften verbessert werden, insbesondere läßt sich das Wasseraufnahmevermögen verringern und die Kochfestigkeit erhöhen.

Für die Veredlung der Eiweißfasern erwiesen sich als besonders geeignet das Chrom-einbad- und -zweibad-Verfahren, Kaliumtitanyloxalat in verdünnt schwefelsaurer Lösung, Lanthansulfat sowie Lanthansulfat in verdünnter Natriumazetatlösung, Zirkonsulfat in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Etwas weniger wirksam sind Thoriumsulfat und Aluminiumsulfat (2 proz. in 0,025 proz. Na_2CO_3-Lösung).

Tabelle 6

Veredlungsversuche mit Wolle und Seide

Lösung	p_H	Behandlungsdauer, Std.	Quellung: ungekochte Faser, Proz.	Quellung: gekochte Faser, Proz.	Kfz.	Farbe der Faser	Eigenschaften der gekochten Faser
Weiße Wolle							
Kennziffern der weißen Wolle			22,2	22,6	0,982	weiß	weich, elastisch
1 proz. Kaliumtitanyloxalat in 1 proz. H_2SO_4	1,6	6	11,7	12,9	1,721	gelblich	sehr weich und elastisch
	1,6	24	9,8	11,3	1,965	gelblich	sehr weich und elastisch
1 proz. Lanthansulfat in 2 proz. Natriumazetat	6,8	6	13,1	15,4	1,442	weiß	sehr weich und elastisch
	6,8	24	11,2	12,6	1,762	weiß	sehr weich und elastisch
1 proz. Lanthansulfat	3,2	6	12,7	12,2	1,820	weiß	sehr weich und elastisch
	3,2	24	11,6	12,2	1,820	weiß	sehr weich und elastisch
Entbastete Seide							
Kennziffern der Seide			17,4	18,0	0,966	weiß	weich, elastisch
1 proz. Lanthansulfat in 1 proz. Natriumazetat	6,8	6	12,0	13,4	1,299	weiß	sehr weich und elastisch
Seidengewebe							
Kennziffern des Seidengewebes			22,2	31,6	0,702	gelb	weich, elastisch
1 proz. Lanthansulfat	3,2	6	14,2	19,4	1,145	gelb	weich, elastisch
	3,2	24	14,0	17,2	1,290	gelb	weich, elastisch
1 proz. Kaliumtitanyloxalat in 1 proz. H_2SO_4	1,6	6	13,4	15,9	1,400	gelb	weich, elastisch
	1,6	24	12,3	13,8	1,609	gelb	weich, elastisch

Aus dem Institut für Faserstoff-Forschung Teltow-Seehof

Bemerkungen zu den Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens

Von H. Pupke (Greifswald)

(Eingegangen am 23. Februar 1950)

A. In drei Arbeiten hat Elsaesser[1]) die Vorgänge beim mechanischen Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens untersucht. „Der Mechanismus ist gekennzeichnet durch die Deformation einer plastischen Masse unter der Einwirkung einer Zugspannung, wobei sich sowohl die Viskosität der Masse, als auch die an derselben angreifende Zugspannung während des Durchlaufens der Masse durch den Spinnapparat verändert."

Der Spinnprozeß verläuft folgendermaßen: Zellulose wird in Kupferoxydammoniak gelöst (ca. 8% Zellulose, $\eta \approx 2000$ Poise). Die für eine bestimmte Fadenstärke und Spinngeschwindigkeit dosierte Lösung tritt aus einer Spinnbrause (Lochdurchmesser ca. 0,8 mm) in den Spinntrichter, der vom Fällwasser durchflossen wird. Aus dem Faserbündel diffundiert das Ammoniak heraus und bewirkt eine Erhöhung der Viskosität. Das Faserbündel tritt dann zusammen mit dem Fällwasser aus dem Trichter aus, wird über ein Umlenkorgan geführt, um es vom Wasser zu trennen, wird nach Entzug des restlichen Kupfers durch Schwefelsäure von einem Abzugsorgan aufgenommen und schließlich einer Aufwickelvorrichtung zugeleitet.

Die dem Faden vom Abzugsorgan aufgezwungene Spinngeschwindigkeit bewirkt, daß im allgemeinen die Geschwindigkeit des Fadens größer ist als die des Fällwassers, so daß Reibungskräfte zwischen dem Faden und dem Wasser auftreten.

Elsaesser geht nun von folgenden Grundgleichungen aus:

$$dv = k(B - b)\,dl; \qquad (1)$$

wobei v die Geschwindigkeit, k = 1:3, η die Viskosität in Poise, l die Länge, B die Beschleunigung und b die Minimalbeschleunigung zur Überwindung der Elastizitätsgrenze sein soll. Da v in cm sec^{-1}, l in cm, η in gr cm^{-1} sec^{-1} gemessen wird, ist die Dimension von B gr cm^{-1} sec^{-2}, d. h. gleich der einer Kraft pro Flächeneinheit. B darf daher nicht als Beschleunigung, sondern als die eine Beschleunigung hervorrufende Zug- oder Druckkraft pro Flächeneinheit bezeichnet werden. Wie unten gezeigt wird, ist weiterhin der in k enthaltene Faktor 1:3 nicht zutreffend.

Für die Bewegung ebener Platten in einer Flüssigkeit sollen folgende Gleichungen gelten:

a) für laminare Strömungsgrenzschicht:

$$f_z = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r \cdot c^2 \cdot l \cdot \sqrt{\frac{\eta}{lc}}\ \text{dyn}, \qquad (2)$$

b) für turbulente Strömungsgrenzschicht:

$$f_z = 0{,}072 \cdot \pi \cdot \rho \cdot r \cdot c^2 \cdot l \cdot \sqrt[5]{\frac{\eta}{lc}}\ \text{dyn}, \qquad (3)$$

wobei f_z die Reibungskraft in dyn, ρ die Dichte der Flüssigkeit, η die Viskosität der Flüssigkeit, c die Relativgeschwindigkeit zwischen Faden und Wasser in cm sec^{-1}, r der Radius in cm und l die Länge der Faser in cm sein soll. Wie man nachprüfen kann, sind die Gleichungen dimensionsmäßig falsch.

Aus der Theorie von Blasius[2]) ergeben sich nun für das genannte Problem die folgenden Gleichungen:

a) $$f_z = 2 \cdot 1{,}327 \cdot \rho \cdot r \cdot c^2 \cdot l \sqrt{\frac{\eta}{\rho lc}}, \qquad (2')$$

b) $$f_z = 2 \cdot 0{,}036 \cdot r \cdot \sqrt[5]{\eta \cdot c^9 \cdot l^4 \cdot \rho^4}. \qquad (3')$$

Mit Hilfe der Gleichungen Gl. (1) und (2) versucht nun Elsaesser unter gleichzeitiger Benutzung experimentell gefundener Ergebnisse und unter Vernachlässigung des Diffusionsproblems einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Spannung als Funktion des Weges im Trichter herzuleiten. Da die Benutzung der Gl. (2') und (3') höchst fragwürdig und unbefriedigend ist, soll im folgenden das Problem unter Berücksichtigung der Diffusion aus den Grundgleichungen näherungsweise behandelt werden, die den Zusammenhang zwischen dem Deformationstensor, dem Spannungstensor und dem Schubspannungstensor darstellen.

[1]) V. Elsaesser, Kolloid-Z. **111**, 174 (1948); **112**, 120 (1949); **113**, 37 (1949).

[2]) vgl. Cl. Schäfer, Einf. in die theor. Physik, **1**, 960 (Berlin u. Leipzig 1929).

B. Die Änderung der Viskosität durch Diffusionsvorgänge.

a) Allgemeine Gleichung.

Die Viskosität η läßt sich in Abhängigkeit von der Konzentration c durch folgenden Ansatz darstellen, der durch Experimente an hochmolekularen Stoffen bestätigt worden ist[3]):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{K \cdot c}, \tag{4}$$

wobei e die Basis des natürlichen Logarithmus und η_0 sich auf das Lösungsmittel bezieht. K ist die spezifische Viskositätskonstante. Aus den Anfangswerten η_0, $\eta(0)$, $c^{(0)}$ läßt sich K errechnen:

$$K = \frac{\lg \eta(0) - \lg \eta_0}{c^{(0)} \lg e}, \tag{5}$$

so daß bei Kenntnis der Konzentration $c^{(1)}$ am Trichterende $\eta(z)$ für $z = L$ angegeben werden kann.

b) Die Bestimmung der Konzentration.

Ein Faden vom variablen Radius r trete z. Zt. $t = 0$ in den Spinntrichter ein. Das Koordinationssystem sei so gelegt, daß die Trichterachse die z-Achse ist. Der Faden enthalte dann im Volumen-Element

$$d\tau = \pi \cdot r(0)^2 \cdot h_0 = q_0 \cdot h_0 \tag{6}$$

$N_1^{(0)}$ Teilchen Zellulose, $N_2^{(0)}$ Teilchen Ammoniak, $N_3^{(0)}$ Teilchen Kupfer und $N_4^{(0)}$ Teilchen Wasser. Da nun bei einem Diffusionsprozeß die Abnahme der Teilchen proportional der jeweilig vorhandenen Teilchenmenge ist, sowie umgekehrt proportional der für die Diffusion wirksamen Oberfläche o cm², wird, da sich ja die Anzahl der Zelluloseteilchen $N_1^{(0)}$ und auch $N_3^{(0)}$, $N_4^{(0)}$ nicht ändert, folgende Diffusionsgleichung bestehen:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \frac{\alpha}{o} \cdot N_2, \tag{7}$$

wobei α den Diffusionskoeffizienten in cm² sec^{-1} bedeutet.

Gl. (7) ergibt integriert:

$$N_2 = N_2^{(0)} \cdot e^{-\alpha \int_0^t \frac{dt}{o}}. \tag{8}$$

Da t durch

$$t = \frac{z}{v_z} \tag{9}$$

dargestellt werden kann, wobei z die Wegstrecke und v_z die Fadengeschwindigkeit ist, ergibt sich auch:

$$N_2 = N_2^{(0)} \, e^{-\alpha \int_0^z \frac{v_z - \frac{dv_z}{dz} \cdot z}{o(z) \cdot v_z^2} dz}. \tag{10}$$

Ist weiterhin das Eigenvolumen des Zelluloseteilchens $d\tau_1$, das des Ammoniakteilchens $d\tau_2$, das des Kupfers $d\tau_3$ und das des Wassers $d\tau_4$, so ergibt sich

$$d\tau = N_1^{(0)} d\tau_1 + N_2^{(0)} d\tau_2 + N_3^{(0)} d\tau_3 + N_4^{(0)} d\tau_4 = q_0 h_0. \tag{11}$$

Daher ist die Zellulosekonzentration z. Zt. $t = 0$:

$$c^{(0)} = \frac{N_1^{(0)} \cdot d\tau_1}{d\tau}. \tag{12}$$

Zur Zeit $t = \frac{1}{v_1}$ ist das Gesamtvolumen:

$$d\tau' = N_1^{(0)} d\tau_1 + N_2^{(0)} d\tau_2 \, e^{-\alpha \int_0^t \frac{dt}{o}} + N_3^{(0)} d\tau_3 + N_4^{(0)} d\tau_4 = q_D \cdot h_0, \tag{13}$$

da sich ja nur die Ammoniakkonzentration ändert, das Kupfer erst im Schwefelsäurebad und das Wasser dem Faden erst im Trockenprozeß entzogen wird. q_D ist der infolge der Diffusion verminderte Querschnitt des Fadens.

Daher ist die Zellulosekonzentration:

$$c^{(L)} = \frac{N_1^{(0)} d\tau_1}{d\tau} = \frac{1}{1 + \frac{N_2^{(0)} d\tau_2}{N_1^{(0)} d\tau_1} e^{-\alpha \int_0^t \frac{dt}{o}} + \frac{N_3^{(0)} d\tau_3}{N_1^{(0)} d\tau_1} + \frac{N_4^{(0)} d\tau_4}{N_1^{(0)} d\tau_1}}. \tag{14}$$

Andererseits ist wegen Gl. (6), (13) und (14):

$$c^{(L)} = \frac{c^{(0)} \cdot q_0 \cdot h_0}{q_D \cdot h_0} = \frac{q_0}{q_D} \cdot c^{(0)} \leqq 1 \tag{15}$$

Da nun der Faden auch gestreckt wird, ist der tatsächlich beobachtete Querschnitt $q_S \ll q_D$. Um q_D zu berechnen, wird nun folgendermaßen verfahren: Es wird zunächst angenommen, daß sich das Volumen-Element $d\tau$ entsprechend den experimentell gegebenen Daten beschleunigt durch den Trichter bewegt, ohne eine Streckung zu erleiden. Werden die Ansätze gemacht

$$v_z = v_0 \cdot e^{\beta z}, \tag{16}$$

wobei sich β aus v_0 und v_z für $z = L$ berechnen läßt, und

$$q_D = q_0 \cdot e^{-\gamma z}, \tag{17}$$

[3]) Vgl. E. Guth u. H. Mark, Die Viskosität in Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe. Ergeb. d. exakt. Naturwiss. 12, 115, (1933).

so ergibt sich

$$o(z) = o_0 h_0 e^{-\frac{\gamma z}{2}} \tag{18}$$

und mit

$$\frac{N_2^{(0)} d\tau_2}{N_1^{(0)} d\tau_1} = K_2, \quad \frac{N_3^{(0)} d\tau_3}{N_1^{(0)} d\tau_1} = K_3, \quad \frac{N_4^{(0)} d\tau_4}{N_1^{(0)} d\tau_1} = K_4 \tag{19}$$

die Bestimmungsgleichung für γ:

$$\frac{1}{1 + K_2 e^{-\frac{\alpha}{o_0 v_0 h_0} \int_0^z \frac{1-\beta z}{e^{\left(\beta - \frac{\gamma}{2}\right) z}} \cdot dz} + K_3 + K_4} = \frac{c^{(0)}}{e^{-\frac{\gamma z}{2}}} \tag{20}$$

Diese Gleichung läßt sich nun explizit nicht lösen, sondern kann nur durch Probieren gelöst werden. Ist γ gefunden, so läßt sich der Streckungsanteil finden, wobei vorausgesetzt wird, daß bei der Strekkung keine Volumenänderung stattfindet.

Es gilt

$$q_D \cdot h_0 = q_s \cdot s \cdot h_0,$$

$$s = \frac{q_D}{q_s} \tag{21}$$

Daher kann für die Strecklänge angesetzt werden:

$$h_s = s \cdot h_0 = h_0 \cdot e^{\delta z}, \tag{22}$$

wobei nun δ bestimmt werden kann. Wird noch

$$q_s = q_0 \cdot e^{-\varepsilon z} \tag{23}$$

gesetzt, wobei auch ε gegeben ist, so kann für die tatsächlich auftretende Konzentration am Trichterende infolge der Diffusion angesetzt werden

$$c^{(L)} = \frac{1}{1 + K_2 e^{-\frac{\alpha}{o_0 v_0 h_0} \int_0^z \frac{1-\beta z}{e^{\left(\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}\right) z}} \cdot dz} + K_3 + K_4} = \frac{1}{1 + K_2 f(z) + K_3 + K_4} \tag{24}$$

$f(z)$ ergibt ausgerechnet:

$$f(z) = e^{-\frac{\alpha}{o_0 v_0 h_0} \cdot \frac{1}{\left(\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}\right)} \cdot \left| \frac{\left(-1 + \beta z + \frac{\beta}{\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}}\right)}{e^{\left(\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}\right) \cdot z}} + 1 - \frac{\beta}{\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}} \right|} \tag{25}$$

c) Numerische Berechnung

Elsaesser hat folgende Daten angegeben:

$\eta_{(0)} = 2500$ Poise, $c^{(0)} = 0{,}09$, $v_0 = 0{,}1$ cm sec^{-1}, $v_L = 41{,}7$ cm sec^{-1}, $L = 38{,}3$ cm, $q_0 = 3{,}86 \cdot 10^{-3}$ cm^2, (aus Spinndüsendurchmesser), $q_s = 0{,}693 \cdot 10^{-6}$ cm^2 (aus $T = 0{,}95$ den).

Weiterhin ist $\eta_0 = 0{,}01$ Poise, $\alpha = 1{,}3$ cm^2 d^{-1} $= 1{,}3 : 86\,400$ cm^2 sec^{-1}. Aus der Zusammensetzung der Ausgangslösung ergibt sich $k_2 = 2{,}0402$, $k_3 = 0{,}0172$, $k_4 = 8{,}0537$.

Zur Normierung wird gesetzt: $h_0 = 10^{-3}$ cm.

Aus Gl. (16) folgt $\beta = 0{,}158$, aus Gl. (23) $\varepsilon = 0{,}225$, aus Gl. (18) $o_0 = 0{,}22$. Aus Gl. (20) ergibt sich dann $\gamma = 6{,}15 \cdot 10^{-4}$. Damit folgt nach Gl. (17) $q_d = 3{,}77 \cdot 10^{-3}$, nach Gl. (21) $s = 5{,}44 \cdot 10^3$, nach Gl. (22) $\delta = 0{,}225$, und nach Gl. (25) $f(z)_{z=1} = 0{,}3495$. Daher wird nach Gl. (24) $c^{(L)} = 0{,}102$. Nach Gl. (5) ist $K = 138{,}2$. Daher folgt schließlich für

$$\eta_{z=L} = \eta_0 e^{K c^{(L)}} = 0{,}01\, e^{138{,}2 \times 0{,}102} = 13620;$$

$$\lg \eta_{z=L} = 4{,}134.$$

Als Grenzwert für vollständige Diffusion ist zu erwarten: $\lg \eta = 4{,}61$.

d) Näherungsrechnung

Elsaesser hat nun experimentell folgenden Zusammenhang gefunden

$$\lg \eta(z) = a + \frac{\varphi}{v_z \cdot T} \cdot z, \tag{26}$$

wobei a, φ Konstanten sind und T den Titer bedeutet. Es ist unbefriedigend, daß Elsaesser für a nicht den Wert $\eta(o)$ findet. Um zu prüfen, ob eine lineare Abhängigkeit zulässig ist, wird Gl. (4) und (24) näherungsweise mit Hilfe der Taylorschen Reihe berechnet. Es ist

$$\lg \eta(z) = \lg \eta + K c^{(L)} \cdot \lg e.$$

Wird $c^{(L)} = g(z)$ gesetzt, so ist bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung

$$g(z) = g(o) + g'(o) \cdot z + \ldots \tag{27}$$

Mit

$$g(o) = \frac{1}{1 + K_2 + K_3 + K_4}$$

und

$$g'(o) = \frac{K_2 \cdot \frac{\alpha}{o_0 v_0 h_0}}{(1 + K_2 + K_3 + K_4)^2}$$

wird

$$\lg \eta(z) \approx \lg \eta_0 + K \cdot \lg e \left\{ \frac{1}{1+K_2+K_3+K_4} + \frac{K_2 \cdot \frac{\alpha}{o_0 v_0 h_0}}{(1+K_2+K_3+K_4)^2} \cdot z + \dots \right\}$$

$$\approx \lg \eta(o) + \frac{K \cdot \lg e \cdot K_2 \cdot \alpha}{o_0 v_0 h_0} \cdot \frac{1}{(1+K_2+K_3+K_4)^2} \cdot z + \dots \quad (28)$$

d. h. $\lg \eta(z)$ ist umgekehrt proportional der Geschwindigkeit und der Wurzel aus dem Titer (o_0), sowie proportional der Länge. Gl. (28) stellt also äußerlich einen ähnlichen Zusammenhang dar wie Gl. (26). Die numerische Auswertung von Gl. (28) ergibt, daß Gl. (28) als Näherungslösung nicht zulässig ist, sondern Glieder höherer Ordnung in z berücksichtigt werden müssen.

C. Die Zugspannung

Für die Spannung σ gelten die Grundgleichungen[4]):

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x &= -p + 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} \\ \sigma_y &= -p + 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} \\ \sigma_z &= -p + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned}\right\}, \quad (29)$$

wobei p den Druck bedeutet. η ist nun nur von z abhängig und wird durch Gl. (4), (24) und (27) gegeben:

$$\eta(z) = \eta_0 e^{K g(z)}$$

Werden nun Zylinderkoordinaten eingeführt, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r &= -p + 2\eta(z) \frac{\partial v_r}{\partial r} \\ \sigma_\varphi &= -p + 2\eta(z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{v_r}{r} \right) \\ \sigma_z &= -p + 2\eta(z) \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned}\right\}. \quad (30)$$

Für die Schubspannung τ ist nun in Zylinderkoordinaten:

$$\left.\begin{aligned} \tau_{r\varphi} &= \eta(z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r} + \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} \right) \\ \tau_{\varphi z} &= \eta(z) \left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} \right) \\ \tau_{zr} &= \eta(z) \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Für den rotationssymmetrischen Teil sind v_φ und die Ableitungen nach $d\varphi = 0$. Daher wird

$$\tau_{r\varphi} = \tau_{\varphi z} = 0, \quad \tau_{zr} \neq 0$$

Daher wird die allein interessierende Spannung in Richtung z:

$$\sigma_z = -p + 2 \left[\tau_{zr} - \eta(z) \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} \right]. \quad (32)$$

p enthält den von der Zugkraft herrührenden Anteil, τ_{zr} den durch die Reibungskräfte verursachten Anteil und $\eta(z) \frac{\partial v_r}{\partial r}$ den Anteil, der angibt, daß die Diffusion noch nicht abgeschlossen ist. Ist die Diffusion beendet, so ist $\frac{\partial v_r}{\partial r} = 0$ und Gl. (32) vereinfacht sich zu:

$$\sigma_z = -p + 2\eta(z) \cdot \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (33)$$

Da $p = K : q$, wobei K die Zugkraft, q der Querschnitt ist, wird also σ_z eine Funktion von $q(z)$, $\eta(z)$, $v(z)$ sein.

D. Diskussion der Ergebnisse

Elsaesser hat durch Verbindung einer Gleichung aus der Theorie der inneren Reibung für Gase (Gl. 1; vgl. Faktor 1/3) mit einer Näherungsgleichung von Blasius für laminare Strömungsgrenzschicht (Gl. (2)) die innere Reibung als Funktion der Zugspannung darzustellen versucht. Die innere Reibung konnte also nur indirekt ermittelt werden, da der theoretische Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Konzentration nicht zur Berechnung herangezogen wurde. Nun ist in der Behandlung des Diffusionsproblems ein Weg gegeben, die Konzentrationsänderung direkt zu erfassen. Wenn auch Elsaesser schreibt: „Unbekannt ist aber die Funktion, nach welcher sich das Volumen der Spinnmasse infolge der Diffusion des Lösungsmittels ändert“[5]), so läßt sich dennoch, wie gezeigt worden ist, das Diffusionsproblem — zum mindesten näherungsweise — lösen. Aus Gl. (24) ist die Konzentration am Trichterende errechenbar und damit ist nach Gl. (4) die Zähigkeit η gegeben. Unter Benutzung der Gl. (33) kann nun die Zugspannung aus der inneren Reibung, aus der Zugkraft und dem Geschwindigkeitsgefälle direkt berechnet werden, während die Elsaessersche Ausgangsgleichung A (3) eigentlich nur die Zugkraft enthält und η so berechnet als ob die Zugspannung gleich 0 wäre; denn es folgt aus Elsaesser Gl. (3)[6]):

[4]) W. Müller, Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten. (Leipzig 1932).

[5]) vgl. Elsaesser a. a. O. Teil C, 47.

[6]) vgl. Elsaesser a. a. O. Teil A, 179.

$$3\eta \cdot \frac{dv_F}{dx} = \frac{f}{q}, \qquad (34)$$

Während aus Gl. (33) folgt:

$$2\eta \cdot \frac{\partial v_z}{\partial z} = \sigma_z + \frac{f}{q} \quad (f = k) \qquad (35)$$

Der Faktor in Gl. (34) ist, wie schon gezeigt, aus der Theorie der inneren Reibung der Gase übernommen, während der Faktor 2 in Gl. (35) aus der Theorie der zähen Flüssigkeiten folgt[7]).

Im einzelnen ergibt sich weiterhin bei Elsaesser folgender merkwürdiger Umstand. Er übernimmt eine Behauptung von Bozza, wonach die innere Reibung des Blaufadens gleich 10^{10} Poise sein soll. Aus Elsaessers umfangreichen experimentellen Ergebnissen folgt, daß es einen „optimalen Zustand" gibt, „in welchem der Faser durch Spinngeschwindigkeit und Fasertiter eine Struktur aufgeprägt wird, welche die Festigkeit des fertigen Fadens eindeutig bestimmt"[8]). In diesem optimalen Zustand errechnet Elsaesser eine innere Reibung von 56500 Poise[9]). Obgleich „der Faserquerschnitt am Trichterende nahezu homogen strukturiert" ist, und dieselbe „mittlere Struktur" aufweist wie im optimalen Zustand, soll also die innere Reibung vom optimalen Zustand mit 56500 Poise noch bis auf 10^{10} Poise steigen. Die vorliegenden Diffusionsrechnungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß unter Zugrundelegung der Elsaesserschen Versuchsdaten sich allein infolge der Diffusion ein Wert der inneren Reibung η gleich 13620 Poise ergibt, für vollständige Diffusion folgt als Grenzwert η gleich 41150 Poise. Dieser Wert stimmt also annähernd mit den Werten des optimalen Zustandes überein, so daß also kein Grund vorliegt, eine innere Reibung für den Blaufadenzustand $\gg 50000$ Poise anzunehmen. Die Bozzasche Hypothese, daß als Grenzwert 10^{10} folgt, ist daher weder durch theoretische Überlegungen noch durch experimentelle gesichert. Die von Elsaesser erhaltenen Werte größer als der optimale Zustand scheinen daher nur durch die von Elsaesser benutzten Ausgangsgleichungen und ihre Verwendung vorgetäuscht und „spielen für die Mechanik des Spinnvorganges auch keine sehr wesentliche Rolle mehr". Es sei weiterhin noch auf folgende Bemerkung Elsaessers hingewiesen[10]): Die experimentell gefundene Konzentration des Blaufadenzustandes ist gleich dem 1,4fachen des Ausgangszustandes. Da $c(o) = 0{,}09$ ist, würde sich also nach Elsaessers Angaben als Wert für die Konzentration im Blaufadenzustand ergeben: $c(Bl) = 0{,}126$, während die obigen Rechnungen zum Wert $c(L) = 0{,}102$ und bei vollständiger Diffusion zum Wert $c'(L) = 0{,}11$ führen. Die Elsaesserschen Angaben bestätigen also selbst, daß ein Wert 10^{10} Poise für den Blaufadenzustand nicht haltbar ist und ein Grenzwert ≈ 50000 Poise anzunehmen ist.

Leider fehlt noch eine befriedigende Theorie der inneren Reibung fester Körper, aus der die gezogenen Schlüsse auf ihre Richtigkeit geprüft werden könnten.

E. Strömungsverhältnisse am Faden

Um die Strömungsverhältnisse am Faden selbst zu untersuchen, müßte das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}
K_x + \frac{1}{\rho}\left\{\frac{\partial \sigma}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right)\right]\right. \\
\left. + \frac{\partial}{\partial z}\left[\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)\right]\right\} = \frac{dv_x}{dt} \\
K_y + \frac{1}{\rho}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right)\right] + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y}\right. \\
\left. + \frac{\partial}{\partial z}\left[\eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right)\right]\right\} = \frac{dv_y}{dt} \\
K_z + \frac{1}{\rho}\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)\right]\right. \\
\left. + \frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right)\right] + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z}\right\} = \frac{dv_z}{dt}
\end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

untersucht werden. Doch davon soll im Rahmen dieser Bemerkungen abgesehen werden. Die Gl. (33) behandeln die Vorgänge im Faden, während die Gl. (36) die Verhältnisse in ihrer Wechselwirkung zwischen Faden und umgebender Flüssigkeit darzulegen gestatten. Die angeführten Blasiusschen Gleichungen stellen einen Spezialfall dieses Gleichungssystems dar, das aber auf den vorliegenden Fall nicht angewendet werden dürfte, zumal nicht nur der Einzelfaden, sondern ein Faserbündel in Rechnung gesetzt werden müßte.

Zusammenfassung

Es werden die von Elsaesser aufgestellten Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens einer Kritik unterzogen. Statt einer indirekten Bestimmung der inneren Reibung des Blaufadens wird mit Hilfe des Diffusionsproblems die Konzentrationsänderung bestimmt und daraus die innere Reibung berechnet. Aus den Grundgleichungen der Theorie der zähen Flüssigkeit läßt sich dann die Zugspannung als Funktion der Zugkraft, der inneren Reibung und des Geschwindigkeitsgefälles direkt angeben. Die Grundgleichungen für die Strömungsverhältnisse außerhalb des Fadens werden angegeben.

[7]) vgl. Anm. [4]).
[8]) vgl. Elsaesser a. a. O. Teil C, 53.
[9]) vgl. Elsaesser a. a. O. Teil C, 45, Tab. 9
[10]) vgl. Elsaesser a. a. O. Teil A, 180.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI

Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung

Von R. Schwaben und H. Umstätter

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Januar 1950)

Einleitung

Die klassischen Theorien der geschmierten Gleitlager gehen von der Annahme einer konstanten Viskosität aus (Petrow[1]), Sommerfeld[2]), Reynolds[3]), Michell[4]), Gümbel[5]), Schiebel[6]), Stieber[7]), Vogelpohl[8]), Bauer[9]), Kahlert[10])) und führen die zum Teil erheblichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment im wesentlichen auf die Erwärmung des Schmiermittels infolge der entwickelten Reibungswärme und das dadurch bedingte Temperaturgefälle quer zur Schmierschicht und längs des Lagerumfanges zurück. (Bureau of Standards[11]), Vogelpohl usw.) Die Ermittlung der Temperaturverteilung über einen großen Lagerumfang ist zwar experimentell möglich, aber die Temperaturverteilung innerhalb einer wenige Mikron dicken Schmierschicht ist ein Problem, dessen Lösung mit der heutigen Größe unserer Thermoelemente kaum durchführbar erscheint.

Man kann diese Frage aber auch in einer anderen Richtung prüfen, indem man die Verhältnisse bei strukturviskosen Flüssigkeiten untersucht. Strukturviskos nennt man nach Wo. Ostwald kolloide Lösungen, deren Viskosität mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle abnimmt. Die Effekte sind so groß, daß sie sich hydrodynamisch unbedingt bemerkbar machen müssen. Es handelt sich um Viskositätsabnahmen von 1 bis 2 Größenordnungen. Es ist wichtig, daß es sich hierbei um streng isotherme Effekte handelt, d. h. solche, bei denen die aufgewendeten Reibungsleistungen so gering sind, daß die maximal mögliche Temperaturerhöhung unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegt.

Solche Schmiermittel müßten das hydrodynamische Druckmaximum abstumpfen und dadurch die Last gleichmäßiger über dem Lagerumfang verteilen als bei rein viskosen Schmiermitteln[12]). Die hier skizzierten Ideen wurden schon früher in der Kolloidzeitschrift veröffentlicht und sollen nachfolgend quantitativ untersucht werden.

Bezeichnungen

r	Radius des Zapfens (bzw. der Kapillare)	cm
R	Radius des Lagers	cm
ψ	Relatives Lagerspiel	
e	Exzentrizität	cm
χ	Relative Exzentrizität	
β	Verlagerungswinkel	°
φ, φ'	Winkelkoordinaten des Lagers	°
φ_*	Winkelkoordinate des Druckmaximums	°
ν	Parallaxenwinkel	°
h	Schichtdicke	cm
h_0	kleinste Schichtdicke	cm
h_*	Schichtdicke an der Stelle des Druckmaximums	cm
b	Breite des Lagers	cm
x	Bewegungsrichtung	
y	Schichtdickenrichtung	
z	Breitenrichtung	
P, P_r	Tangentialdruck (sog. Schubspannung)	dyn/cm²
K_t	Kraftkomponente am Lagerumfang	dyn
K_p	Kraftkomponente parallel zur Richtung der Nullinie	dyn
K_0	Kraftkomponente in Richtung senkrecht zur Nullinie	dyn
K	Belastung in Richtung des Lotes	dyn
q	Umgewälzte Menge Öl im Lager	cm³
Q	durch die Kapillare hindurchgeflossene Menge Öl	cm³
p_m	mittlerer Lagerdruck (auf Projektionsfläche)	dyn/cm²
p	hydrodynamischer Druck	dyn/cm²
$\mathfrak{R}$	Reibungskoeffizient	
n	Drehzahl des Zapfens pro Minute	min⁻¹
ω	Winkelgeschwindigkeit	sec⁻¹
G	Geschwindigkeitsgefälle	sec⁻¹
t	Zeit	sec

Stoffkonstanten des Schmiermittels

ρ	Dichte	g/cm³
μ	kinematische Zähigkeit	cm²/sec
σ	Schlüpfrigkeit	
η	totale dynamische Zähigkeit	g/cm sec
η'	differentielle dynamische Zähigkeit	g/cm sec

Die Druckerzeugung in der Schmierschicht

Ein hydrodynamischer Druck in der Schmierschicht kann nur dann auftreten,

wenn die Gleitflächen gegeneinander geneigt sind. Das folgt mittelbar aus der Definitionsgleichung der inneren Reibung nach Newton:

$$P = \eta \frac{dv}{dy}, \qquad (1)$$

worin P den Tangentialdruck (früher Schubspannung genannt), η die Viskosität in Poise und dv/dy das Geschwindigkeitsgefälle bedeuten. Hierbei ist y die Koordinate senkrecht zur Bewegungsrichtung, so daß es sich um ein transversales Geschwindigkeitsgefälle handelt.

Weiterhin gilt

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}, \qquad (2)$$

d. h. das hydrodynamische Druckgefälle $\frac{\partial p}{\partial x}$ in der Bewegungsrichtung x ist der Änderung des Geschwindigkeitsgefälles senkrecht zur Bewegungsrichtung y proportional. Bei linearem Geschwindigkeitsgefälle ist diese Änderung $\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0$, und daher kann auch kein Druckgefälle entstehen. Die Kräfte, die auf ein Flüssigkeitsteilchen einwirken, sind aus folgendem Schema zu ersehen:

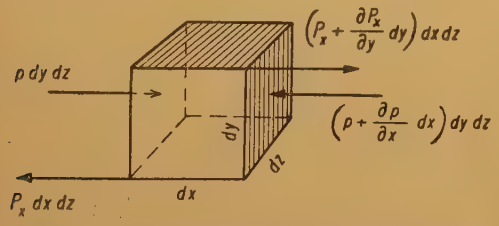


Abb. 1 Kräfteverhältnisse in einer Flüssigkeit

Die Gleichungen sind dann richtig, wenn die durch (1) definierte Viskosität η auch noch in (2) verwendet werden darf. Das ist jedoch nur dann der Fall, wenn der Tangentialdruck P als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles dv/dy eine Gerade ergibt. Dies trifft nur bei sogenannten Newtonschen Flüssigkeiten zu. Bei den strukturviskosen oder Maxwellschen Flüssigkeiten dagegen wächst der Tangentialdruck nicht proportional mit dem Geschwindigkeitsgefälle an, sondern in dem Sinne, daß die Flüssigkeit mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle immer dünnflüssiger erscheint. Wir müssen daher zwischen der durch (1) definierten totalen dynamischen Viskosität η und der durch folgende Gleichung

$$\frac{dp}{dG} = \eta' \qquad (3)$$

definierten differentiellen dynamischen Viskosität unterscheiden, worin G = dv/dy bedeutet. Diese Unterscheidung ist für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit, da es sich in (2) um die differentielle Viskosität handelt. Nur bei rein viskosen Flüssigkeiten dürfen diese beiden Begriffe miteinander identifiziert werden.

Um die Verhältnisse nicht zu komplizieren, soll angenommen werden, daß eine Strömung in der z-Koordinate (Breitenrichtung) nicht erfolgt (unendlich breites Lager). Es sollen ferner die Zähigkeitskräfte so stark überwiegen, daß auch von Massenkräften abgesehen werden darf. Eine Theorie der Lagerreibung, in der die endliche Breite des Lagers berücksichtigt wurde, ist von Bauer[9]) entwickelt worden. Kahlert[10]) hat in einer Abhandlung die Massenkräfte mit einbezogen.

Die Umrechnung auf meßbare Größen

Bevor auf die Integration der Gl. (2) eingegangen wird, ist es nötig, die Meßgrundlagen der totalen und dynamischen Viskosität zu klären. Das einfachste und genaueste Prinzip zur Messung ist das Kapillarprinzip nach Hagen und Poiseuille.

Bekanntlich beruht es darauf, daß man eine Flüssigkeit unter dem Einfluß der Schwerkraft durch eine Kapillare fließen läßt und das in bestimmter Zeit hindurchgeflossene Volumen mißt. Ein dynamisches Gleichgewicht herrscht dann, wenn die potentielle Energie des hydrostatischen Druckes der Reibungsenergie der Strömung das Gleichgewicht hält, wobei der Betrag der kinetischen Energie der Flüssigkeitsmasse gegenüber den Reibungskräften vernachlässigbar bleibt (Hagenbach-Korrektur).

Für den Verlauf der Geschwindigkeit über den Querschnitt der Kapillaren ergibt sich mit elementaren Rechnungen bekanntlich die Gleichung einer Parabel, und für den Fall, daß die Flüssigkeit an der Wand festhaftet, die maximale Geschwindigkeit in der Rohrmitte

$$v_{max} = \frac{r^2 \rho h g}{4 \eta L}. \qquad (4)$$

Den Fall einer gleitenden Wandschicht hat Petrow behandelt. Man ist aber berechtigt, selbst bei nicht benetzenden Flüssigkeiten, wie Quecksilber an Glas, bei genügend dicken Kapillaren eine festhaftende, d. h. ruhende Wandschicht anzunehmen. Dies ist nur dann zulässig, wenn die Dimensionen der Kapillare groß sind gegenüber denjenigen der Moleküle. Das hängt damit zusammen, daß dann die Geschwindigkeitsunterschiede auf beliebig viele Schichten verteilt sind, so daß zwischen zwei einzelnen, mithin auch zwischen der Wand und der ersten Schicht, der Geschwindigkeitsunterschied beliebig klein (im Extremfalle gleich Null) wird, was einer festhaftenden Wandschicht gleichkommt. Diese Feststellung ist wichtig, weil eine derartige Forderung bei Kolloiden nicht immer erfüllbar ist.

Um auf bequem meßbare Größen zu kommen, rechnet man auf den Flüssigkeitsstrom Q/t um und erhält die geläufige Formel

$$\frac{Q}{t} = \frac{\pi r^4 \rho g h}{8 \eta L}. \tag{5}$$

(5) ist der Ausdruck des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes. Den Geschwindigkeitsgradient kann man wegen

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{r \rho h g}{2 \eta L}$$

auch in der Form

$$G = \frac{4 Q}{r^3 \pi t} \tag{6}$$

darstellen, den Tangentialdruck unter Benützung der Definitionsgleichung (1) als

$$P = \frac{r \rho g h}{2 L}. \tag{7}$$

Damit sind alle, für die Definition der Viskosität zu bestimmenden, Größen durch direkt meßbare Werte ausgedrückt. Um Rechenarbeit zu sparen, wurden hierfür Nomogramme entworfen.

Wegen

$$\frac{Q}{t} = -\pi \int_0^r r^2 \frac{dv}{dr} dr$$

gilt

$$\frac{Q}{t} = \frac{\pi r^3}{P_r^3} \int_0^{P_r} P^2 f(P)\, dP \tag{8}$$

und stellt eine rein formale Umrechnung der Spannungsgrößen in Strömungsvolumina dar, die unabhängig von jedwelchen speziellen Annahmen über den Verlauf des Strom profiles sind. Sie ist daher unabhängig von dem Reibungsgesetz, das einem speziellen Problem zugrunde liegt. Mit Rücksicht auf die uns beschäftigende Frage ist es zweckmäßig, diese letzte Gleichung noch weiter umzuformen. Aus (6) und (8) folgt für den Geschwindigkeitsgradienten G

$$G = \frac{4}{P_r^3} \int_0^{P_r} P^2 f(P)\, dP \tag{9}$$

und durch Differentiation von (9), also

$$d\left(\frac{P_r^3 \cdot G}{4}\right) = \frac{d}{d P_r} \int_0^{P_r} \left(\frac{dv}{dr}\right) P^2 dP \tag{10}$$

folgt

$$\frac{3 G}{4} + \frac{P_r\, dG}{4\, dP_r} = \frac{dv}{dr}. \tag{11}$$

Hinsichtlich späterer Überlegungen wird gesetzt

$$\frac{dG}{dP_r} = \frac{1}{\eta'} \text{ und } \frac{P}{G} = \eta. \tag{12}$$

Daraus folgt aus (11)

$$\frac{dv}{dr} = \frac{(3+\sigma) G}{4}, \tag{13}$$

wenn man für $\eta/\eta' = \sigma$ schreibt. (14)

Gl. (14) besagt, daß nur für rein viskose (Newtonsche) Flüssigkeiten, für die $\sigma = 1$ ist, das maximale Geschwindigkeitsgefälle dv/dr gleich seinem Mittelwert b wird. Für strukturviskose (Maxwellsche) Flüssigkeiten, bei denen $\sigma > 1$ ist, muß das mittlere Geschwindigkeitsgefälle stets kleiner sein als das maximale.

Lagerkoordinaten

Unter Beibehaltung der eingangs festgelegten Bezeichnungen gelten folgende Beziehungen:

$$\frac{R-r}{r} = \psi;\ \frac{e}{(R-r)} = \chi;\ \frac{e}{r} = \psi\chi;\ \frac{e}{R} = \frac{\psi\chi}{1+\psi}.$$

Dieses in Abb. 2 dargestellte schiefwinklige Dreieck herausgezeichnet ergibt Abb. 3.

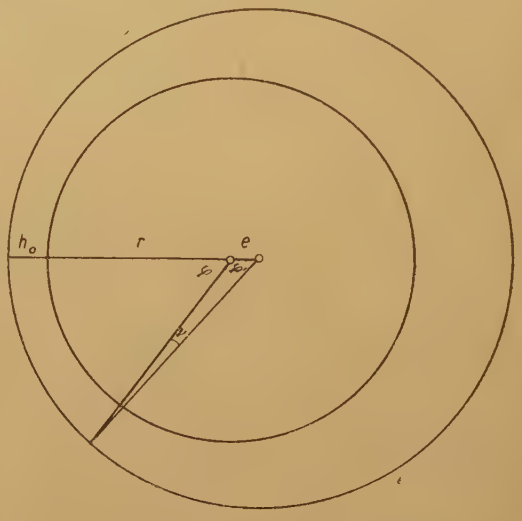


Abb. 2 Lagerkoordinaten des Gleitlagers

Daraus ergeben sich folgende geometrische Beziehungen:

$$e\cos\varphi + r + h = R \text{ und } e\cos\varphi' + (r+h)\cos\nu = R; \tag{15}$$

das ergibt für beide Fälle

$$h = R\cos\nu - r - e\cos\varphi \tag{16}$$

und daraus

$$\frac{h}{r\psi} = \sqrt{\frac{(1+\psi)^2}{\psi^2} - \chi^2 \sin^2\varphi} - \chi\cos\varphi - \frac{1}{\psi} \tag{17}$$

für

$$e\sin\varphi = R\sin\nu.$$

Für sehr kleine ν geht Gleichung (17) über in

$$\frac{h}{r\psi} \approx 1 - \chi\cos\varphi. \tag{18}$$

Inwiefern man diese Vereinfachung vornehmen darf, zeigt der Verlauf der Relationen (17) und (18) für eine relative Exzentrizität 0,9 und ein relatives Lagerspiel von 0,003 (Abb. 4).

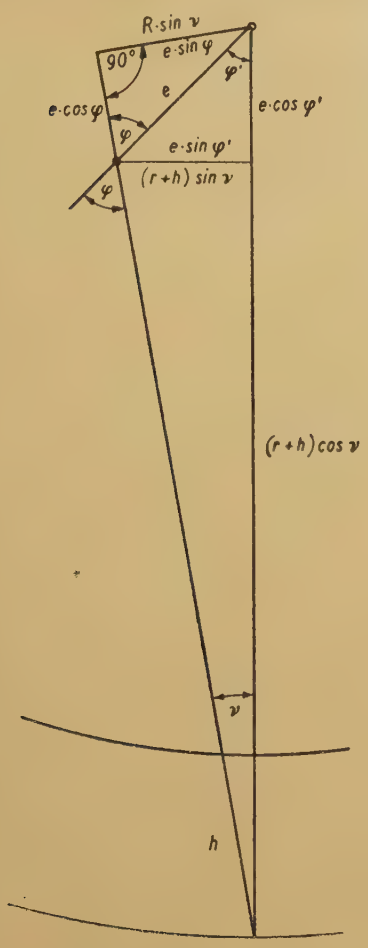


Abb. 3 Geometrische Verhältnisse des Parallaxenwinkels

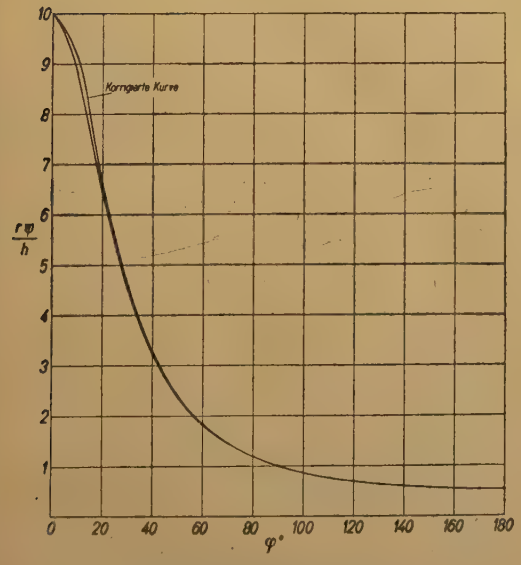


Abb. 4 Veränderlichkeit der Schmierschichtdicke mit den Winkelkoordinaten des Lagers

Daraus ist zu entnehmen, daß die beiden Gleichungen nur für 0 und 180° identisch werden, während bei Winkeln zwischen 10 und 20° doch erhebliche Abweichungen zu verzeichnen sind. Diese haben also insbesondere auf die Ausbildung des Druckmaximums einen Einfluß, der um so größer ist, je höher die Exzentrizität des Zapfens im Lager ist.

Da bei einem relativen Lagerspiel von 0,003 und einer relativen Exzentrizität von 0,9 eine kleinste Schichtdicke von 0,0003 Zapfenradien resultieren, kann dieser Einfluß bei großen Lagern noch zur Geltung kommen, bevor Grenzphasenkräfte in Erscheinung treten.

Hier soll dieser Einfluß nicht weiter verfolgt werden, weil wir uns auf die rheologisch bedingten Erscheinungen in hydrodynamischem Gebiet beschränken wollen. Man muß sich aber stets vor Augen halten, daß die hydrodynamisch bedingten Druckkorrekturen, bei strenger Berücksichtigung des Parallaxenwinkels, insbesondere bei großem Lagerspiel und hoher Exzentrizität, doch erhebliche Werte erreichen können.

Berechnung der hydrodynamischen Druckverteilung

Wir gehen aus von der eindimensionalen Bewegungsgleichung (2).

Bildet man

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}$$

für den Druckgradient dp/dx = konstant und integriert, so kommt ganz allgemein

$$v = \frac{a y^2}{2} + b y + c \qquad (19)$$

Unter der Annahme einer ruhenden Wandschicht wird für die ruhende Wand y = 0 auch v = 0, so daß c = 0 ist.

Die andere Grenzbedingung, wonach für y = h auch die bewegte Wandschicht haftet und daher die Geschwindigkeit der Gleitfläche v^0 hat, wird

$$v^0 = \frac{a h^2}{2} + b h,$$

woraus folgt

$$b = \frac{v^0}{h} - \frac{a h}{2}. \qquad (20)$$

Dieser Ausdruck in (19) eingesetzt liefert für c = 0:

$$v = \frac{a y^2}{2} + \left(\frac{v^0}{h} - \frac{a h}{2}\right) y;$$

die zweite Ableitung von (19) ergibt

$$a = \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}, \qquad (21)$$

d. h. a ist proportional dem Druckanstieg in der Bewegungsrichtung x.

Für die weitere Behandlung ist es zweckmäßig, auch hier die in der Zeit- und Breiteneinheit hindurchgeflossene Flüssigkeitsmenge auszudrücken, wie dies schon bei der Berechnung des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes geschieht. Es ist

$$\frac{q}{t}\int_0^h r\,dy = \int_0^h \left[\frac{a y^2}{2} + \left(\frac{v^0}{h} - \frac{a h}{2}\right) y\right] dy$$

oder

$$\frac{q}{t} = \frac{h}{2}\left(v^0 - \frac{h^2}{6\cdot\eta}\frac{dp}{dx}\right)$$

und daraus

$$\frac{dp}{dx} = \frac{6\eta}{h^3}\left(h v^0 - \frac{2q}{t}\right). \tag{22}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß für $hv^0 = 2\,q/t$ kein Druckabfall in der Bewegungsrichtung bestehen kann. Dieser Fall ist nur bei konzentrischer Zapfenlagerung möglich (Couette-Strömung). Bei exzentrischer Lagerung des Zapfens ist hingegen der Flüssigkeitsstrom $2\,q/t$ kleiner als hv^0, woraus ein Druckgefälle in der Bewegungsrichtung resultiert, das diesseits und jenseits des Druckmaximums bzw. -minimums verschiedenes Vorzeichen hat.

Der Integralwert dieses Druckgefälles ergibt die Druckverteilung über den Lagerumfang.

Die gemäß (18) veränderliche Schichtdicke ist:

$$h = r\psi(1 - \chi\cos\varphi).$$

Aus (22) folgt mit $dx = r\,d\varphi$

$$\frac{dp}{d\varphi} = \frac{6\eta r}{h^3}\left(v^0 h - \frac{2q}{t}\right). \tag{23}$$

Findet in der axialen Richtung z keine Strömung statt (Fall des unendlich breiten Lagers), dann erreicht der Druck sein Maximum, also für $dp/d\varphi = 0$:

$$v^0 h_* = \frac{2q}{t}. \tag{24}$$

Daraus folgt für $hv^0 = 2\,q/t$

$$\frac{dp}{d\varphi} = 6\eta r v^0\left(\frac{h_*}{h^3} - \frac{1}{h^2}\right),$$

oder aus (23)

$$\frac{2q}{t} = v^0 h - \frac{h^3}{6\eta}\frac{dp}{dx}. \tag{25}$$

Da die Schichtdicke im Druckmaximum h_* nicht bekannt ist, soll die umlaufende Menge Öl unabhängig von dieser Größe berechnet, d. h.

$$\int_0^{2\pi}\frac{\partial p}{\partial\varphi}\cdot d\varphi = 0 \tag{26}$$

werden.

Nach Einführung von (18) und (23) in (26) folgt

$$0 = \frac{6\cdot\eta\cdot r}{r^2\psi^2}\left[v^0\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - \frac{2q}{r\psi t}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}\right]. \tag{27}$$

Um diese Integrale (Abb. 8, 9, 10) auszuwerten, sind deren Werte aus der Formelzusammenstellung (28, 29, 30) zu entnehmen.

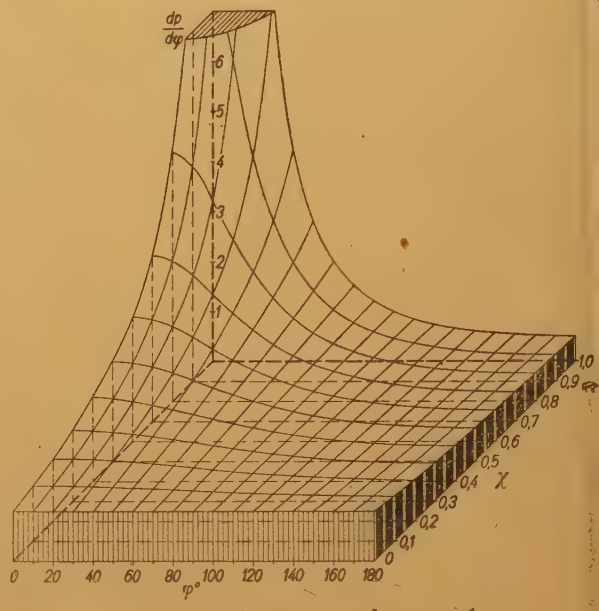


Abb. 5 Raumdiagramm der Funktion $\frac{dp}{d\varphi} = \frac{1}{1-\chi\cos\varphi}$

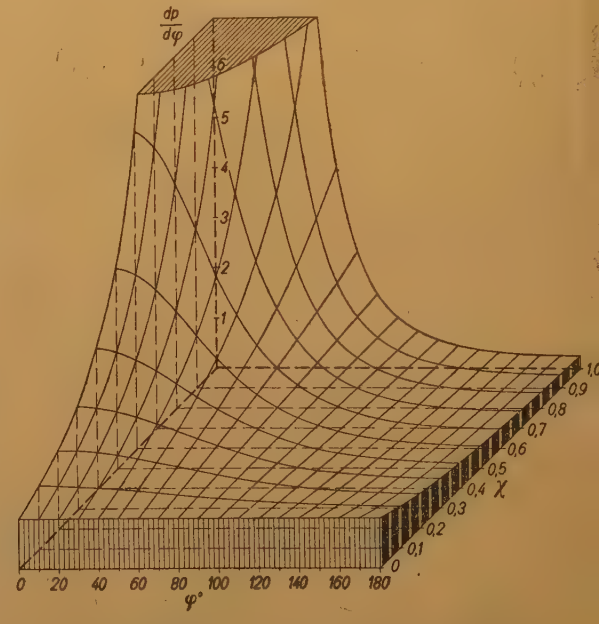


Abb. 6 Raumdiagramm der Funktion $\frac{dp}{d\varphi} = \frac{1}{(1-\chi\cos\varphi)^2}$

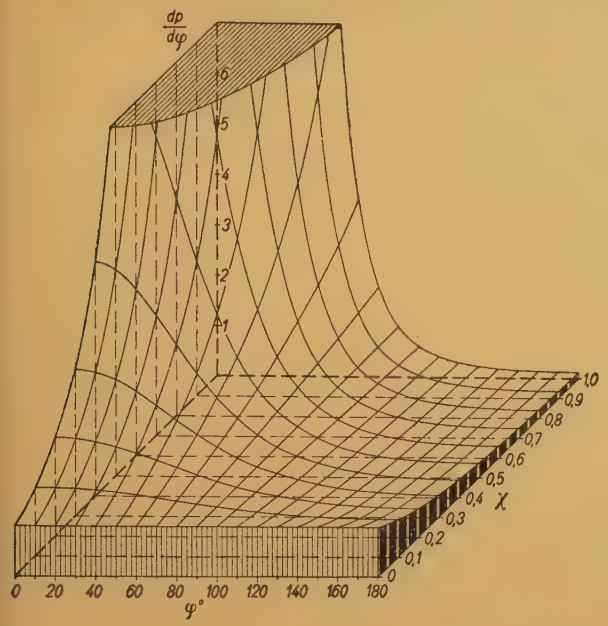


Abb. 7 Raumdiagramm der Funktion $\frac{dp}{d\varphi} = \frac{1}{(1-\chi\cos\varphi)^3}$

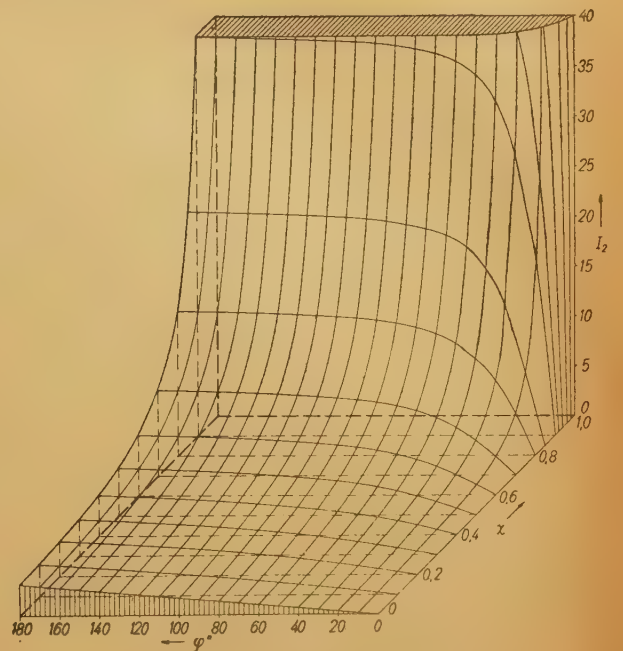


Abb. 9 Raumdiagramm des Integrals I_2

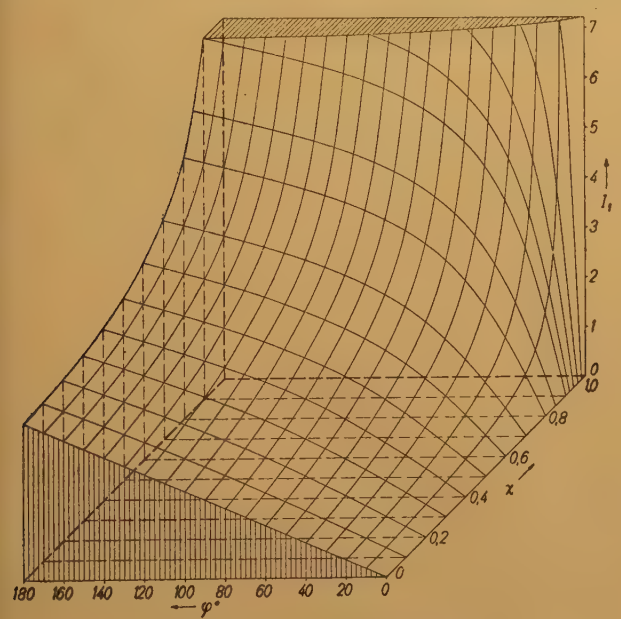


Abb. 8 Raumdiagramm des Integrals I_1

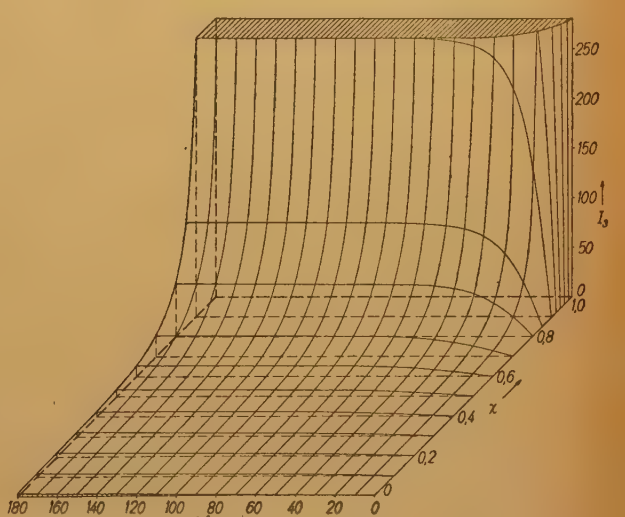


Abb. 10 Raumdiagramm des Integrals I_3

Aus (27) folgt demnach unmittelbar

$$\frac{q}{t} = \frac{r\,\psi\,v^0}{2}\frac{I_2}{I_3} = r\,\psi\,v^0\frac{(1-\chi^2)}{2+\chi^2}; \tag{31}$$

setzt man diesen Wert in (23) ein, so erhält man

$$\frac{dp}{d\varphi} = \frac{6\,\eta\,\omega}{\psi^2}\left[\frac{1}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - \frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\cdot\frac{1}{(1-\chi\cos\varphi)^3}\right]; \tag{32}$$

integriert man zwischen den Grenzen 0 und φ, so kommt

$$p = \frac{6\,\eta\,\omega}{\psi^2}\left[\left[\int_0^\varphi \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - \frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\cdot\int_0^\varphi \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}\right]\right], \tag{33}$$

oder unter Benutzung von (29) und (30) schließlich

$$p = \frac{6\,\eta\,\omega}{\psi^2}\left[I_2 - \frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\cdot I_3\right]. \tag{34}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Druckverteilung über den Lagerumfang ermitteln. Dieser Betrachtung liegt die Theorie von Sommerfeld zugrunde. Sie ergibt eine symmetrische Druckverteilung über den ganzen Lagerumfang, wobei sich auf der Austrittsseite negative Drucke (Soge) ergeben. Da die negativen und positiven Drucke gleich sind, so dürfte das Lager eigentlich keine Tragkraft aufweisen.

Aus Messungen von Vogelpohl[8]) u. a. geht hervor, daß eine Flüssigkeit keine nennenswerte Soge verträgt, sondern in zahlreiche mikroskopisch feine Bläschen zerreißt. Hierbei treten unter bestimmten Bedingungen mehr oder minder starke Kavitationserscheinungen auf. Nach eigenen Berechnungen[12]) sind diese Kavitationserscheinungen besonders dann gefährlich, wenn die Eigenfrequenzen der Blasen mit dem erregenden Geschwindigkeitsgefälle übereinstimmen.

Für die weiteren Betrachtungen ist von Belang, daß die Soge kaum höhere Werte erreichen können als der Dampfdruck der Öle. Dadurch sinkt in diesem Gebiet der Druck praktisch auf Null herab, so daß die eigentliche Last im wesentlichen von der positiven Druckseite des Schmierspaltes getragen wird.

Die Cauchy-Riemannschen Integrale (28), (29), (30) wurden analytisch und durch Planimetrierung ausgewertet, wobei die Ergebnisse im allgemeinen bis auf die 4. Dezimal-Stelle übereinstimmten. Da diese Integrale allgemeineres Interesse haben könnten, sind sie in den Tabellen unter I_1, I_2 und I_3 aufgenommen worden (s. S. 54/55). Ebenso wurden die Differentialgleichungen räumlich dargestellt (Abb. 5, 6, 7).

Hieraus ist ersichtlich, daß die Differentialquotienten mit steigenden Werten von φ von einem konstanten Anfangswert allmählich auf Null absinken. Dieser Anfangswert ist umso größer, je größer die Exzentrizität χ ist. Für $\chi = 1$ wird sie unendlich. Die Integrale selbst dagegen steigen von Null bis zu einem konstanten Endwert an und werden ebenfalls mit $\chi = 1$ unendlich.

Die Differentialkurven sind so entworfen, daß die $dp/d\varphi$, φ-Ebene unverzerrt erscheint, derart, daß eine mechanische Quadratur für beliebige χ-Werte mühelos durchführbar ist. Die Integralwerte selbst können den Kurvenblättern direkt als Ordinatenwerte entnommen werden.

In Anbetracht der Ungenauigkeiten, mit denen Prüfstandsmessungen heute noch behaftet sind, reicht diese Genauigkeit aus. Mit Hilfe der tabellierten Integrale läßt sich der Druck gemäß (34) leicht errechnen. Zur Erleichterung der Rechnung wird auch noch die Funktion

$$\frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}$$

nachfolgend tabelliert:

$\chi = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
1,000	0,9850	0,9411	0,8708	0,7778	0,6667	0,5423	0,4096

$\chi = 0{,}8$	0,9	0,92	0,94	0,96	0,98	0,99	1,0
0,2727	0,1352	0,1079	0,0807	0,0537	0,0268	0,0133	0

In der Folge wurde eine Reihe von Druken berechnet, die in dem Raumdiagramm (Abb.11) abgebildet sind. Daraus ist ersichtlich, daß sich das Druckmaximum mit steigender Exzentrizität χ nach kleineren Winkelkoordinaten verschiebt. Bei Berücksichtigung des Parallaxenwinkels würde die Druckkurve in der Nähe des Maximums steiler verlaufen und das Maximum selbst höher liegen.

Um den Einfluß der Strukturviskosität auf die Druckverteilung zu untersuchen, ist es erforderlich, die Viskosität bei dem im Lager herrschenden Geschwindigkeitsgefälle zu kennen. Dieses Gefälle ist von der Exzentrizität und der Winkelkoordinate des Lagers abhängig, das sich seinerseits wiederum als Quotient aus der Umfangsgeschwindigkeit zur Schichtdicke (18) zu

$$G = \frac{\omega}{\psi(1 - \chi \cos \varphi)} \qquad (35)$$

ergibt.

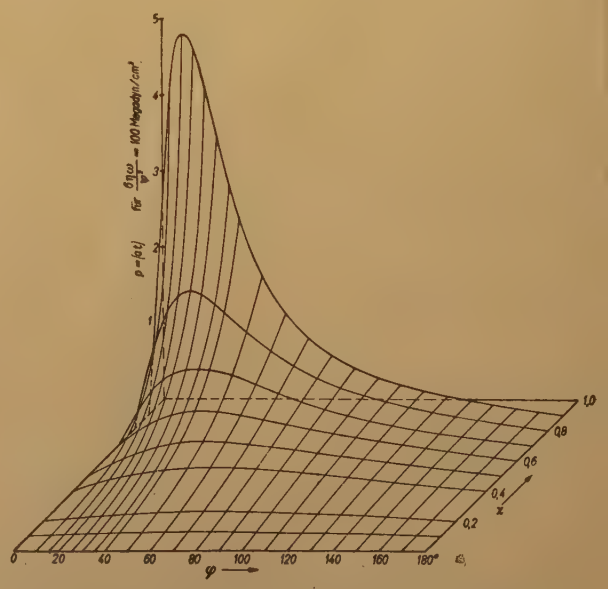


Abb. 11 Raumdiagramm der Druckverteilung bei verschiedenen Exzentrizitäten

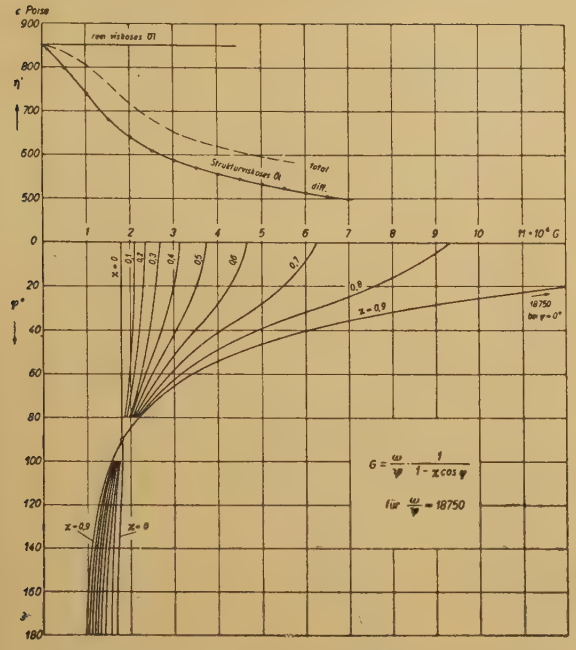


Abb. 12 Differentielle und totale Viskositäten als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles von reinviskosen und strukturviskosen Ölen mit Hilfskoordinaten

Auch hierfür wurde ein Nomogramm entworfen, um die Rechnungen zu erleichtern. Man braucht daher nur die viskosimetrisch ermittelte differentielle Viskosität η' als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles in der Kapillare und im Schmierspalt des Lagers zu kennen, um den wirklichen Druck in jedem Punkte des Lagerumfanges zu ermitteln. Für $\varphi = 90^0$ ist das Geschwindigkeitsgefälle bei allen Exzentrizitäten gleich, nämlich nur von der Winkelgeschwindigkeit und dem relativen Lagerspiel abhängig. Um diesen Punkt kreuzen sich die Geschwindigkeitsgefällekurven als Funktion der Winkelkoordinaten, wie aus der Abb. 12 mit den Hilfskoordinaten hervorgeht. Aus diesem Diagramm ist für jede Winkelkoordinate und Exzentrizität χ die differentielle Viskosität η' ablesbar. Es ist nun möglich, ein Raumdiagramm zu entwerfen, in dem die Drucke in der Schmierschicht als Funktion der Winkelkoordinate und der jeweiligen Viskosität für eine ganz bestimmte Gleichgewichtslage (Exzentrizität) dargestellt sind (Abb. 13). In der horizontalen (Abszissen-)Ebene werden dann die viskosimetrisch ermittelten differentiellen Viskositäten η' eingetragen und Lote bis zu den Durchstoßpunkten mit der Zustandsfläche des Raumdiagramms errichtet. Die so erhaltene Raumkurve in die p, φ-Ebene projiziert liefert dann die tatsächliche Druckverteilung über den Lagerumfang. Vergleicht man flächengleiche Druckdiagramme von reinviskosen und strukturviskosen Stoffen, so sieht man, daß die Druckmaxima bei den strukturviskosen Ölen durchwegs tiefer liegen als bei den reinviskosen Ölen.

Als Beweis sei eine jüngst erschienene Arbeit von G. Cohn u. J. W. Oren erwähnt[13]). Diese Autoren haben die Druckverteilung über den Lagerumfang an Ölen und konsistenten Fetten experimentell nachgewiesen. Von den konsistenten Fetten ist bekannt, daß sie ausgeprägt strukturviskos sind [Arveson[14])], während die reinen Mineralöle (ohne kolloide Zusätze) in der Regel reinviskos sind. Das Diagramm (Abb. 15) läßt deutlich erkennen, daß die Druckspitze bei dem strukturviskosen Fett deutlich abgestumpft ist. Die Verfasser geben an, daß die ausplanimetrierten Druckdiagramme mit

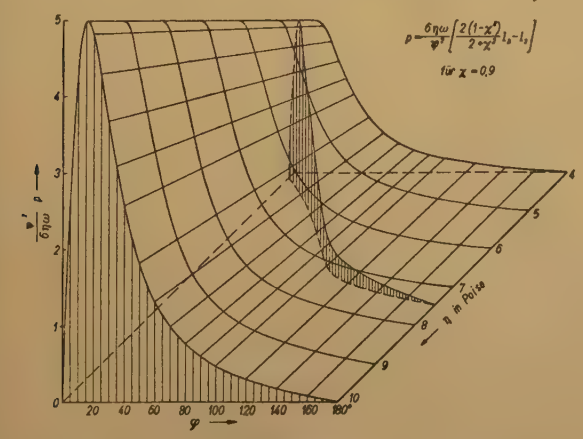


Abb. 13 Raumdiagramm der Druckverteilung bei verschiedenen Viskositäten

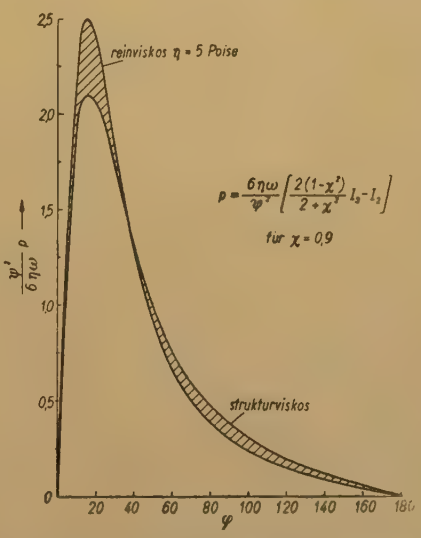


Abb. 14 Diagramm der Druckverteilung bei reinviskosen und strukturviskosen Schmierölen

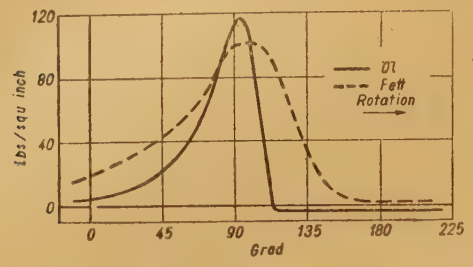


Abb. 15 Experimentell ermittelte Druckverteilung über den Lagerumfang an Ölen (reinviskos) und konsistenten Fetten (strukturviskos) nach G. Cohn und J. W. Oren

den gemessenen Belastungen übereinstimmen.

Eigene experimentelle Arbeiten sind seit Jahren im Gange, worüber aber erst zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden kann. Einige Teilergebnisse sind aus der Arbeit XV dieser Serie zu entnehmen[12]).

Der praktische Wert dieser Erkenntnisse beruht auf der Verringerung der spezifischen Flächenbelastung des Gleitlagers durch die gleichmäßigere Druckverteilung über den Lagerumfang. Würde man nämlich die Belastung soweit erhöhen, bis das Maximum des Druckdiagramms die zulässige Grenze an der gefährdetsten Stelle erreicht, so ergäbe sich daraus eine höhere Belastbarkeit als bei Verwendung von reinviskosen Schmierstoffen. Auch dieser Effekt ist in der oben zitierten Arbeit XV[12]) experimentell nachgewiesen. Das Gleiche bedeutet es, wenn man für gleiche Belastung kleinere Lager verwendet.

Ein weiterer Vorteil dieser Schmieröltypen besteht darin, daß die Benutzungsdauer der Gleitlager erhöht wird. Mit zunehmender Abnutzung der Gleitflächen (oder Vergrößerung des Lagerspieles) wird die Druckverteilung immer ungleichmäßiger, so daß die höchstzulässige Flächenbeanspruchung bald erreicht wird und das Lager überholt werden muß. Verwendet man jedoch strukturviskose Flüssigkeiten als Schmiermittel, dann wird durch die Abstumpfung des Druckmaximums dieser Zustand erst bei einem höheren Abnutzungsgrad erreicht. Das bedeutet aber, daß ein mit strukturviskosen Schmierstoffen geschmiertes Lager länger benutzt werden kann als bei Verwendung reinviskoser Schmiermittel.

Die Verlagerung des Druckmaximums

Aus der Bedingung für das Druckmaximum (24) wird mit den Gln. (18) und (31):

$$(1 - \chi \cos \varphi_*) = \frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}$$

oder

$$\cos \varphi_* = \frac{3\chi}{2+\chi^2}. \tag{36}$$

Daraus folgt, daß die Winkelkoordinate des Druckmaximums sich mit steigender Exzentrizität χ dem Werte Null nähert. Der Zapfen liegt also an der engsten Stelle des Schmierspaltes auf. Bei der Exzentrizität $\chi = 0$, wenn also der Zapfen konzentrisch schwimmt, ist das Druckmaximum um 90° in der Drehrichtung verlagert und hat mithin keine Komponente in der Belastungsrichtung. Der Schmierspalt ist nicht tragfähig.

Eine graphische Darstellung des Verlaufs ist in der Abb. 16 gegeben. Daraus können die Winkel direkt abgelesen werden.

Diese Darstellung ist polar, wobei die Winkelkoordinaten als Funktion der relativen Exzentrizität χ dargestellt sind. Durch Projektion in die p, χ-Ebene können die Werte der Druckmaxima als Funktion der Exzentrizität angegeben werden.

Aus (11) gelangt man durch Integration für $dG/dP_r = \eta$ (Newtonsche Flüssigkeit) zu

$$v = \frac{3G}{4}\int_0^{h_0} dy + \frac{P_r}{4\eta'}\int_0^{h} dy \tag{37}$$

und daraus

$$P_r = \eta' v \frac{4h - 3h_0}{h^2}. \tag{38}$$

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt A. Sommerfeld auch ohne Unterscheidung zwischen totaler und differentieller Viskosität durch Einführung komplexer Hilfsveränderlicher. (Siehe W. Müller A.V.G. Leipzig 1932. S. 211.)

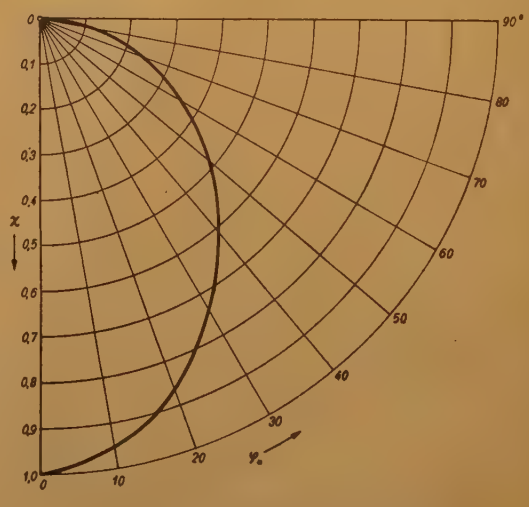


Abb. 16 Polardiagramm $\cos \varphi_* = \frac{3\chi}{2+\chi^2}$

Um diese Gleichung zu prüfen, kann für $h = r\psi\,(1-\chi\cos\varphi)$ und für $h_0 = r\psi\,(1-\chi)$ gesetzt werden, woraus sich für $\chi = 0$ (zentrischer Lauf)

$$P_r = \eta\,\frac{\omega}{\psi}$$

als Definitionsgleichung der Viskosität für extrem dünnen Spalt ergibt.

Die am Zapfenumfang entgegen der Drehrichtung wirkende Reibungskraft ist gegeben durch

$$K_t = -1 \cdot r \int_0^{2\pi} P_r\,d\varphi \quad \text{(bei Lagerbreite 1)} \qquad (39)$$

Diese Kraft wirkt über den gesamten Lagerumfang, da auch im negativen Druckgebiet Schmiermittel vorhanden ist. Abb. 17.

Setzt man (37) und (18) in obige Gl. ein, so ergibt sich

$$K_t = -\frac{2\pi r\eta\omega}{\psi}\,[4J_1 - 3(1-\chi)J_2]; \qquad (40)$$

für $\varphi = 2\pi$ wird daraus

$$K_t = -\frac{2\pi r\eta\omega}{\psi}\cdot\frac{1+4\chi}{(1+\chi)\sqrt{1-\chi^2}}. \qquad (41)$$

Für $\chi = 1$ (aufliegender Zapfen) wird $K_t = \infty$, d.h. es ergibt sich eine unendlich große Reibungskraft, während für $\chi = 0$ (zentrischer Lauf) $K_t = 2r\pi\eta\omega/\psi$, d.h. die aus der Newtonschen Gl. ermittelte Reibungskraft resultiert.

Bemerkenswert ist, daß auch diese Reibungskraft eine Komponente quer zur Null-Linie aufweist. Diese ist gegeben durch

$$K_q = -1 \cdot r \int_0^{2\pi} P_r \cos\varphi\,d\varphi. \qquad (42)$$

Auch diese Kraft wirkt über den gesamten Lagerumfang, da auch im negativen Druckgebiet Schmiermittel vorhanden ist. Diese Druckkräfte sind wegen ψ um rd. 3 Größenordnungen geringer als die hydrodynamischen Drucke.

Setzt man für P_r den Ausdruck (37) und die Spaltbeziehung (18) ein, so erhält man

$$K_q = -\frac{r\eta\omega}{\psi}\left[4\int_0^{2\pi}\frac{\cos\varphi\,dp}{(1-\chi\cos\varphi)} - 3(1-\chi)\int_0^{2\pi}\frac{\cos\varphi\,d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2}\right]. \qquad (43)$$

Die hier benützten Integrale sind ebenfalls der Formelsammlung (44, 45, 46) zu entnehmen. Das führt zu

$$K_q = -\frac{r\eta\omega}{\psi}\,[4i_1 - 3(1-\chi)i_2]. \qquad (47)$$

Über den gesamten Umfang ergibt sich endlich

$$K_q = -\frac{2r\pi\eta\omega}{\psi\sqrt{1-\chi^2}}\left[\frac{4}{\chi}\left(1-\sqrt{1-\chi^2}\right) - \frac{3\chi}{(1+\chi)}\right]. \qquad (48)$$

Der Verlauf dieser Kurve ist in Abb. 18 dargestellt. Daraus erhellt, daß die Kurve ein Maximum und ein Minimum aufweist, wobei für $\chi = 0$ die Komponente $K_q = 0$ und für $\chi = 1$ die Komponente $K_q = -\infty$ wird. Das bedeutet, daß die kleinen Werte vernachlässigbar sind und die großen Werte als Soge von der Flüssigkeit nicht aufgenommen werden. Die Komponenten in der Richtung der Null-Linie würden den Wert 0 ergeben, wie aus der Formelsammlung für die j-Integrale unmittelbar hervorgeht.

Kräfteverhältnisse im Lager

Es interessiert zunächst die Komponente K_0 senkrecht zur Nullinie. Sie ist gegeben durch

$$K_0 = r\int_0^{\pi} p\sin\varphi\,d\varphi \qquad (49)$$

oder

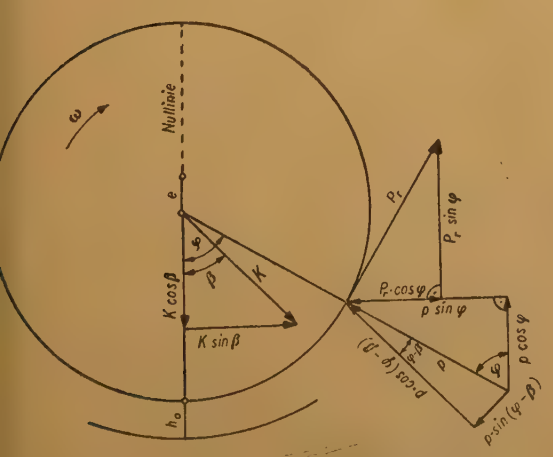


Abb. 17 Kräfte im keilförmigen Schmierspalt

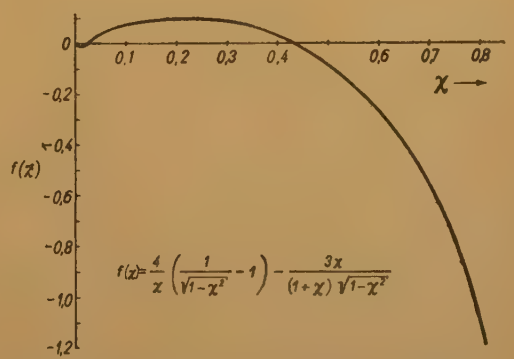


Abb. 18 Schubspannungskomponenten quer zur Nullinie

$$K_0 = \frac{6\,\eta\,r\,\omega}{\psi^2}\left[\int_0^{\pi}\frac{\sin\varphi\,d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - \frac{2\,(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\int_0^{\pi}\frac{\sin\varphi\,d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}\right]. \tag{50}$$

Für die weiteren Betrachtungen gelten die Abkürzungen 51, 52, 53 der Formelsammlung.

Daraus wird

$$K_0 = \frac{6\,\eta\,r\,\omega}{\psi^2}\left[j_2 - \frac{2\,(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\,j_3\right] \tag{54}$$

oder, wenn man die entsprechenden Werte über den halben Lagerumfang einsetzt,

$$K_0 = \frac{12\,\eta\,r\,\omega}{\psi^2}\,\frac{\chi^2}{(1-\chi^2)\,(2+\chi^2)}. \tag{55}$$

Auf der negativen Hälfte im Sog-Gebiet zerreißt die Flüssigkeit und der Druck sinkt bis auf den vernachlässigbaren Teil des Dampfdruckes ab. (Dies ist nicht streng zutreffend, da bei der hohen Umdrehungszahl die Flüssigkeit nicht rasch genug verdampfen kann und so doch auch ein erheblicher Sog denkbar ist, der aber nicht bekannt ist und daher auch nicht in Rechnung gesetzt werden kann.) Die Beziehung sagt aus, daß für die rel. Exzentrizität $\chi = 0$ (zentrischer Lauf) der Druck Null sein muß, wie dies auch den Tatsachen entspricht, da dann kein Schmierkeil vorhanden ist (Neigung Null). Für $\chi = 1$ dagegen ergibt sich eine unendlich hohe Tragkraft, weil die Welle auf dem Lager aufliegt und als starr angesehen wird. (Genauer gesagt, ergibt sich eine endliche Tragkraft bei der Winkelgeschwindigkeit 0, also im Ruhezustande, wie es auch sein muß.)

Es interessiert ferner die Kraftkomponente in Richtung parallel der Nullinie

$$K_p = \int_0^{2\pi} p\cos\varphi\cdot r\,d\varphi = \frac{6\,\eta\,r\,\omega}{\psi^2}\left[\int_0^{2\pi}\frac{\cos\varphi\,d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} - \frac{2\,(1-\chi^2)}{2+\chi^2}\int_0^{2\pi}\frac{\cos\varphi\,d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}\right]; \tag{56}$$

wenn man p aus (34) substituiert, so folgt

$$K_p = -\frac{12\,\pi\,r\,\omega\,\eta}{\psi^2}\,\frac{\chi}{(2+\chi^2)\sqrt{1-\chi^2}}. \tag{57}$$

Wie aus (28), (29), (30) hervorgeht, ist der Integralwert zwischen den Grenzen $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ halb so groß, d. h.

$$\frac{1}{2}K_p = -\frac{6\,\pi\,\eta\,r\,\omega}{\psi^2}\,\frac{\chi}{(2+\chi^2)\sqrt{(1-\chi^2)}}. \tag{58}$$

Damit sind die Kräfte im Lager vollständig bestimmt.

Die Bahn des Zapfenmittels

Die Bahn des Zapfenmittels wird gefunden als Verhältnis der Belastungskomponenten senkrecht und in Richtung der Verbindungslinie zwischen der engsten und weitesten Stelle des Schmierspaltes (Abb. 19).

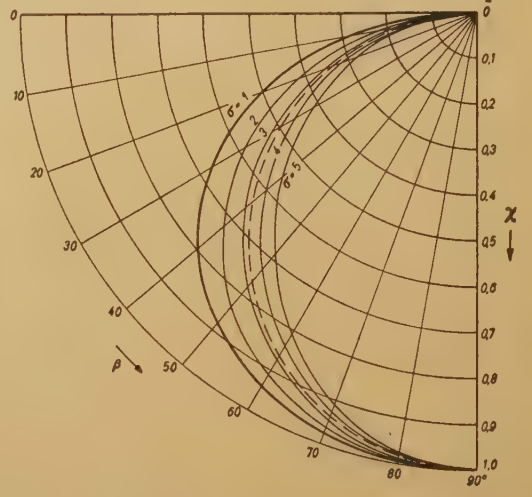


Abb. 19 Polardiagramm der Bahn des Zapfenmittels bei verschiedenen Schlüpfrigkeiten σ

$$\frac{K_0}{K_p} = \frac{K\sin\beta}{K\cos\beta} = \operatorname{tg}\beta = \frac{r\int_0^{\pi} p\sin\varphi\,d\varphi}{r\int_0^{\pi} p\cos\varphi\,d\varphi} = -\frac{2\,\chi}{\pi\sqrt{1-\chi^2}}. \tag{59}$$

Die Kurve dieser Gleichung gibt Abb. 19 wieder. Der Zapfenmittelpunkt verschiebt sich also in der Drehrichtung und erreicht bei unendlicher Drehzahl oder vollständiger Entlastung den Lagermittelpunkt.

Hierzu einige Beispiele:

χ	tg β	cos β	β für σ = 1	β für σ = 2	β für σ = 3	β für σ = 4	β für σ = 5
0,0	0,0	1,0	0°	0°	0°	0°	0°
0,1	0,0642	0,9980	3°40′	4°40′	5°30′	6°20′	9°30′
0,2	0,1315	0,9914	7°30′	9°20′	11°10′	13° 0′	14°45′
0,3	0,1980	0,9811	11°10′	14° 0′	16°30′	19°10′	21°40′
0,4	0,2770	0,9636	15°30′	19°10′	22°30′	25°50′	29° 0′
0,5	0,3720	0,9370	20°25′	24°55′	29°10′	33° 0′	36°35′
0,6	0,4770	0.9026	25°30′	30°50′	35°35′	39°50′	43°40′
0,7	0,6250	0,8481	32° 0′	38° 0′	43°10′	47°35′	51°20′
0,8	0,8490	0,7623	40°20′	46°40′	51°50′	56° 0′	59°30′
0,9	1,3190	0,6041	52°50′	58°40′	63°10′	66°40′	69°15′
1,0	∞	0	90°	90°	90°	90°	90°

Die Bahn des Wellenmittels ist also kein Halbkreis, sondern hat beutelförmige Ge-

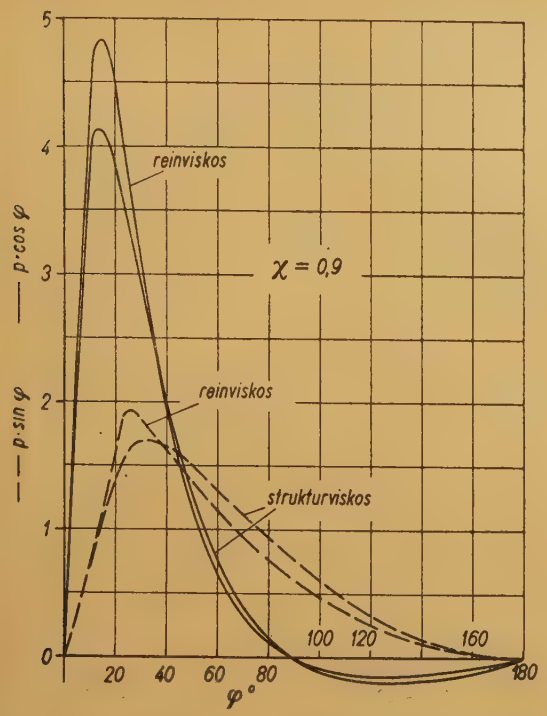


Abb. 20 Druckkomponente in und quer zur Belastungsrichtung

stalt. Diese idealisierten Verhältnisse treffen aber sicher nur annähernd zu, denn die Sogseite des Lagers ist nicht vollkommen drucklos; man muß jedoch vereinfachte Verhältnisse betrachten, wenn man das Ziel, nämlich die Bestimmung der Druckverteilung im Lager bei strukturviskosen Flüssigkeiten, erreichen will.

Die vorliegenden Betrachtungen gelten zunächst nur für reinviskose Öle (sog. Newtonsche Flüssigkeiten); wenn die Schlüpfrigkeit σ größer ist als 1, müßte eine Korrektur angebracht werden. Die Planimetrierung der Kurven (Abb. 20)

$$\int_0^{\pi} p \cos\varphi \, d\varphi \quad \text{und} \quad \int_0^{\pi} p \sin\varphi \, d\varphi$$

ergibt eine Einbeulung der Verlagerungskurve. Der Betrag ist etwa gleich dem, den man durch Multiplikation von tg β mit dem Umrechnungsfaktor Gl. (13) $(3+\sigma)/4$ erhält. Aus Abb. 19 geht hervor, in welchem Maße sich die Bahnkurve des Zapfenmittelpunktes bei verschiedenen Schlüpfrigkeiten verlagert.

Die Berechnung der Tragkraft

Der Reibungskoeffizient wird allgemein definiert als das Verhältnis der am Lagerumfang angreifenden Reibungskraft K_t zur gesamten auf das Lager wirkenden Belastung K. Aus der Abb. 17 ergibt sich für die letztgenannte Größe

$$K = \int_0^{2\pi} p \cos(\varphi - \beta) \cdot r \, d\varphi \tag{60}$$

oder anders geschrieben

$$K = r \cos\beta \int_0^{2\pi} p \cos\varphi \, d\varphi + r \sin\beta \int_0^{2\pi} p \sin\varphi \, d\varphi .$$

Substituiert man die betreffenden Werte aus (50) und (57), so folgt

$$K = \frac{6 \eta \omega r \cos\beta}{\psi^2} \left[i_2 - \frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2} i_3 \right] + 0 ,$$

oder

$$K = \frac{12 \pi r \eta \omega}{\psi^2} \cos\beta \left[\frac{\chi}{\sqrt{(1-\chi^2)^3}} - \frac{3\chi(1-\chi^2)}{(2+\chi^2)\sqrt{(1-\chi^2)^5}} \right]$$

und schließlich

$$K = -\frac{12 \pi r \eta \omega \cos\beta \cdot \chi}{\psi^2 (2+\chi^2) \sqrt{1-\chi^2}} . \tag{61}$$

Der Reibungskoeffizient

Für den Quotienten erhält man nach einigen Umformungen unter Berücksichtigung von (41) den Reibungskoeffizienten

$$\mathfrak{R} = \frac{K_t}{K} = \frac{\psi}{\cos\beta} \cdot \frac{(1+4\chi)(2+\chi^2)}{6\chi(1+\chi)} . \tag{62}$$

Aus (61) folgt unmittelbar die auf die Lagerprojektionsfläche bezogene mittlere Lagerbelastung p_m zu

$$p_m = \frac{K}{2r \cdot 1} = -\frac{6 \pi \eta \omega \cos\beta}{\psi^2} \cdot \frac{\chi}{(2+\chi^2)\sqrt{1-\chi^2}} ,$$

oder die Gleitkennzahl

$$\frac{\eta \omega}{\psi^2 p_m} = -\frac{(2+\chi^2)\sqrt{1-\chi^2}}{6 \pi \cos\beta \cdot \chi} . \tag{63}$$

Durch Division von (63) und (62) ergibt sich schließlich der bezogene Reibungskoeffizient $\mathfrak{R}/\psi$ zu

$$\frac{\mathfrak{R}}{\psi} = -\frac{\eta \omega}{\psi^2 p_m} \cdot \frac{\pi(1+4\chi)}{(1+\chi)\sqrt{1-\chi^2}} . \tag{64}$$

Diese Beziehung ist in Abb. 21 graphisch dargestellt.

Aus Gründen der Anschaulichkeit sind die funktionalen Zusammenhänge mit der Exzentrizität χ als dritte Dimension eingezeichnet (Abb. 22). Wie ersichtlich, verläuft die Kurve bis zu Exzentrizitäten von etwa 20% linear. Bei stark exzentrischer Verlagerung des Zapfens tritt eine merkliche Krümmung der Kurve auf. Dies bedeutet, daß man bei Verlagerungen von weniger als 20% Exzentrizität das Gleitlager mit guter Näherung als nach dem Couette-Prinzip arbeitend ansehen kann. Die Erfahrung hingegen zeigt, daß bei größeren Exzentrizitäten der Reibungskoeffizient wieder steil ansteigt. Dieses von der Theorie abweichende Verhalten

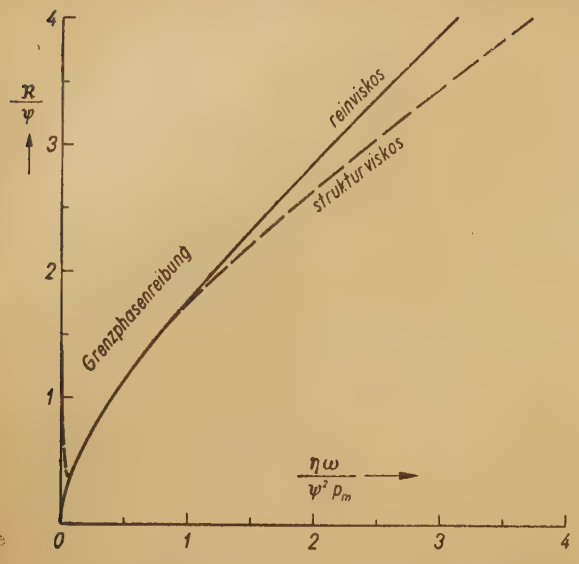


Abb. 21 Reibungskoeffizienten als Funktion der Gleitkennzahl

$$\frac{\eta_r}{\eta_\infty} = \exp\frac{2\,\Omega\,M}{r\,\rho\,\sigma\,R\,T}; \qquad (65)$$

in dieser Gleichung bedeuten

Ω = Grenzflächenspannung (350 dyn/cm)
M = Molgewicht (700 g/Mol)
r = Krümmungsradius (Reichweite der Grenzphase)
ρ = Dichte (0,900 g/cm³)
R = Gaskonstante ($8{,}314 \cdot 10^7$ Erg/Grad, Mol)
T = absolute Temperatur (300° Kelvin)
σ = Steilheit der Fließkurve = Schlüpfrigkeit des Schmieröles ($\sigma = 1$)

Setzt man für r plausible Werte ein, so erhält man

r cm	$1{,}10^{-5}$	$2{,}10^{-5}$	$4{,}10^{-5}$	$6{,}10^{-5}$	$8{,}10^{-5}$	$1{,}10^{-4}$	$2{,}10^{-4}$
η_r/η_∞	8,65	2,97	1,73	1,44	1,31	1,24	1,12

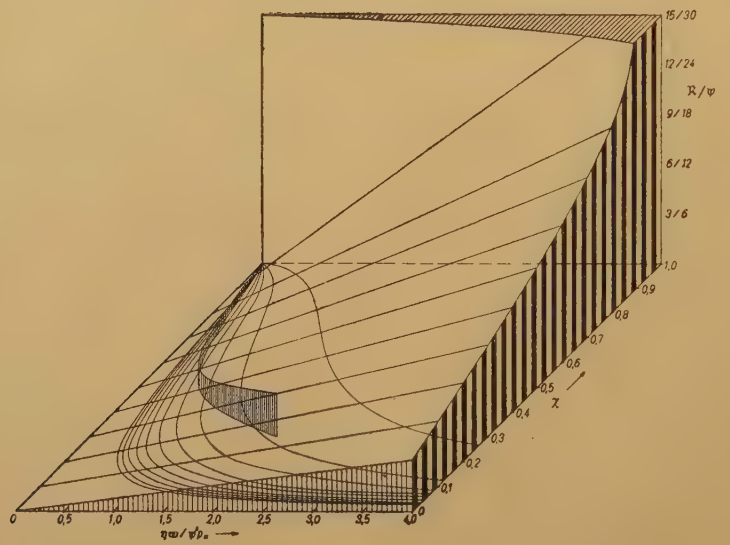


Abb. 22 Reibungskoeffizienten als Funktion der Exzentrizität und der Gleitkennzahl (Raumdiagramm)

wird in der Regel als halbflüssige Reibung gedeutet. Eine Schätzung ergibt jedoch, daß bei einem Lagerspiel von 0,02 mm (d. h. 0,01% Radiendifferenz) und einer Exzentrizität von 0,9 die dünnste Schmierschichtdicke nur 1/1000 mm beträgt. Bei so geringen Schichtdicken machen sich aber schon Grenzphaseneffekte bemerkbar.

Dies soll an einem Zahlenbeispiel näher gezeigt werden. Nach einer früher (Koll-Beih.[12]) gegebenen Relation gilt analog der Thomson-Gibbsschen Gleichung das Verhältnis der Grenzphasenreibung η_r zur inneren Reibung η_∞ (Reibung bei unendlich großem Krümmungsradius):

Daraus folgt, daß in sehr engen Schmierspalten, die der Reichweite r der Grenzflächen vergleichbar sind, die Grenzphasenreibung gegenüber der inneren Reibung um Größenordnungen ansteigen kann. So geringe Schichtdicken sind bei langsamer Verlagerung des Zapfens oberhalb 90% Exzentrizität leicht möglich.

Berücksichtigt man, daß bei so starker Verlagerung der Welle die Reibungskraft am Lagerumfang vorwiegend von der dünnsten Stelle des Schmierspaltes aus bestimmt wird, dann darf man diese Verhältniszahlen mit einiger Annäherung als Korrektionsfaktoren für $\Re/\psi$ ansehen.

Diese Korrektur ist in Abb. 21 als gestrichelte Kurve wiedergegeben. Bemerkt sei, daß hierbei $\sigma = 1$ angenommen wurde, was sicher nicht zutrifft, jedoch mangels hinreichender Kenntnis dieser Werte nicht in Rechnung gesetzt wurde. In letzterer Zeit sind jedoch Arbeiten bekannt geworden[15]) [J. T. Burwell S. Appl. Phys. **10**, 79 (1948)], aus denen hervorgeht, daß auch im Gebiete der Grenzphasenreibung Strukturviskositätseffekte wahrscheinlich sind, und man darf annehmen, daß es in nicht allzu ferner Zukunft möglich sein wird, auch hierüber quantitative Angaben zu machen.

Da die σ-Werte bei strukturviskosen Ölen in der Größenordnung von 1—5 liegen, ergeben sich kleinere Reibungskoeffizienten, als nach der gestrichelten Linie zu erwarten, ohne daß der allgemeine Verlauf merklich geändert würde. Daraus geht hervor, daß die Abweichungen der gemessenen von den errechneten Werten im Gebiete des Reibungsminimums auf Grenzphaseneffekten beruhen.

Bei kleineren Exzentrizitäten, wo die kleinste Schichtdicke sicher größer ist als die Reichweite der Grenzflächenkräfte, können ebenfalls Abweichungen von der hydrodynamischen Theorie auftreten. Um diese theoretisch zu erfassen, soll im folgenden die Strukturviskosität berücksichtigt werden. Dann ist es allerdings erforderlich, daß man die Geschwindigkeitsgefälle im Gleitlager und in der Kapillare kennt. Für letztere sind bereits fertige Nomogramme entworfen. Für das Gleitlager ergeben sich die Grundlagen unmittelbar aus (64) zu

$$G = \frac{\omega}{\psi} \frac{(1+4\chi)}{(1+\chi)\sqrt{1-\chi^2}}. \qquad (66)$$

Diese Beziehung ermöglicht es, für jede Exzentrizität χ und Gleitkennzahl $\eta\omega/\psi^2 p_m$ das Geschwindigkeitsgefälle anzugeben. Zu diesem Zwecke konstruiert man ein Hilfskoordinatensystem unter die Abszisse, auf die das Geschwindigkeitsgefälle aufgetragen wird (s. Abb. 23). In der oberen Hälfte des Diagramms wird dann die η-G-Kurve dargestellt.

In dem gleichen Schaubild ist auch eine Horizontale gezeichnet, die ein reinviskoses Schmieröl von $\eta = 8{,}5$ Poise vorstellt, dessen Viskosität über dem ganzen Geschwindigkeitsgefällebereich konstant ist. Aus diesen beiden Kurven läßt sich dann der jeweilige Korrektionsfaktor als das Verhältnis der Strukturviskosität zur reinen Viskosität ermitteln, mit dem die Werte der ausgezogenen Kurve in Abb. 21 vervielfacht werden müssen, um den Verlauf für strukturviskose Öle zu erhalten. (Siehe Abb. 21, gestrichelte Kurve). Damit ist gezeigt, daß die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten bei hohen Gleitkennzahlen im wesentlichen auf dem rheologischen Verhalten der Schmiermittel beruhen.

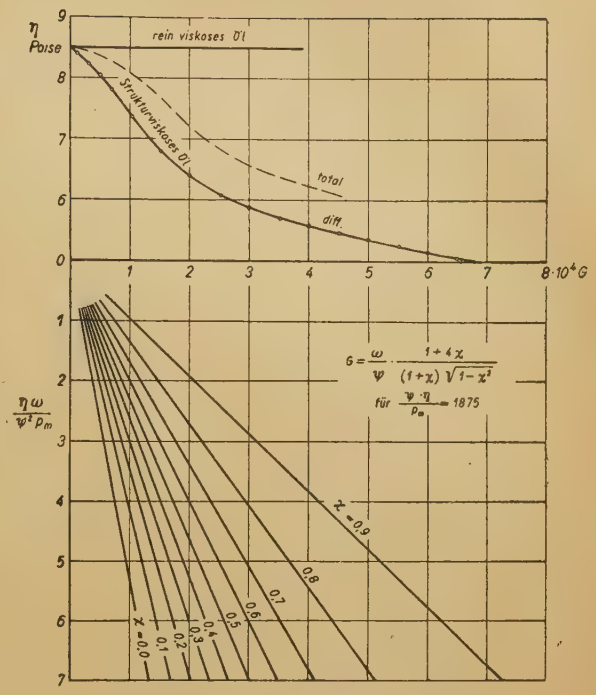


Abb 23 Viskosität als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles mit Hilfskoordinaten

Als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung sollen noch einmal die Stribeck-Kurven Abb. 24 angeführt werden, aus denen ersichtlich ist, daß die Reibungskoeffizienten tatsächlich bei sehr kleinen Geschwindigkeiten steil ansteigen, um bei hohen Geschwindigkeiten gegen die Abszisse abzubiegen. Die nun noch bestehenden geringen Unterschiede beruhen im wesentlichen darauf, daß es nicht ganz gleichgültig ist, ob man bei gleicher Gleitkennzahl einen langsam oder einen rasch laufenden Zapfen zu schmieren, bzw. ob man zur Strukturviskosimetrie eine kurze oder lange Kapillare verwendet hat. Zur Ausbildung des Stromprofiles ist nämlich immer auch Zeit erforderlich, so daß die Viskositätswerte auch von der Verweilzeit des Öles in der Reibungszone abhängen. Ist die Kapillare kurz, dann sind die gefundenen η-Werte höher als bei langen Kapillaren. Läuft der Zapfen rasch, dann fällt die Viskosität nicht auf einen so niedrigen Endwert, als wenn der Zapfen langsam läuft. Dies hat

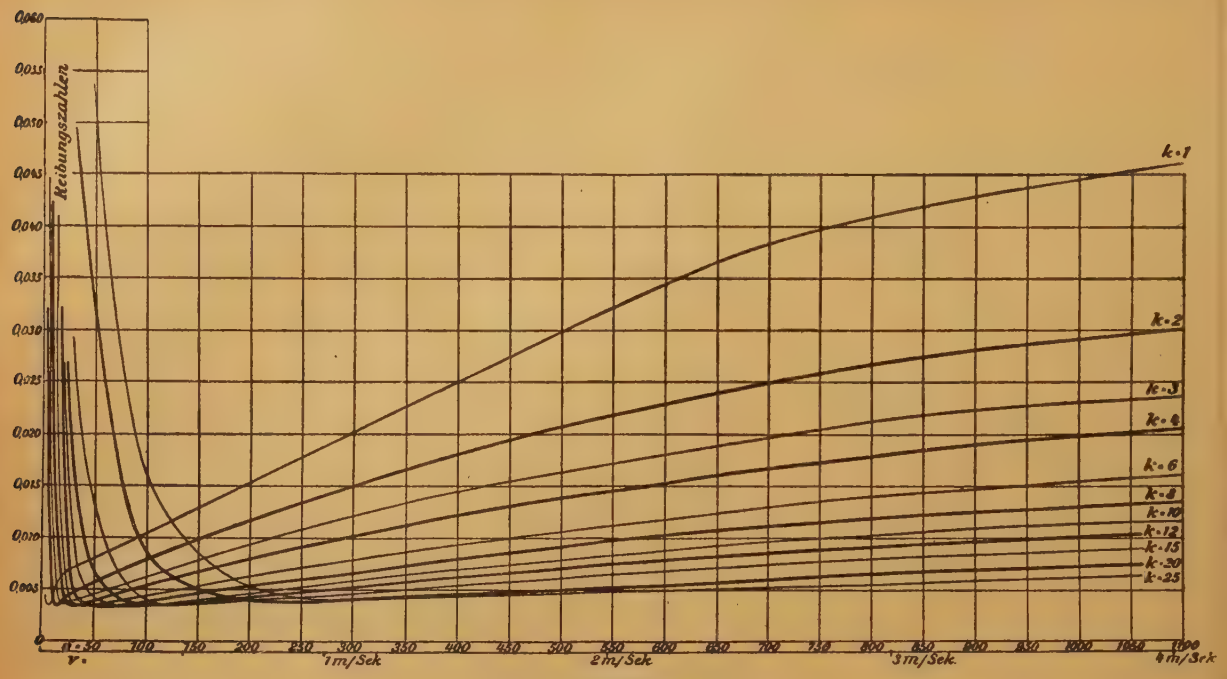


Abb. 24 Stribeck-Diagramm

zur Folge, daß bei langsam laufenden Zapfen die stationären Endwerte der Viskosität erreicht werden, wodurch die Kurven nach einer starken Krümmung wieder geradlinig verlaufen, da sich dann die Viskosität nicht mehr verringert.

Daraus folgt, daß bei einer Wechselbeanspruchung des Schmierstoffes nicht eine Viskositätskurve, sondern eine Schleife zu erwarten ist. Da der Flächeninhalt dieser Schleife ein Maß für die Energieverluste der pro Zeiteinheit durchlaufenen Zyklen ist, ergibt sich, daß man zur Schmierung nur Öle mit geringen Hysteresisverlusten verwenden sollte.

Zusammenfassung

1. Bei einem strukturviskosen Schmiermittel kann der hydrodynamische Druck gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilt werden als bei einem reinviskosen Schmiermittel.

2. Die Bahn des Zapfenmittelpunktes wird bei strukturviskosen Schmiermitteln stärker verlagert (größerer Verlagerungswinkel) als bei reinviskosen Schmiermitteln.

3. Im Bereiche höherer Gleitkennzahlen ergeben sich bei strukturviskosen Schmierstoffen geringere Reibungskoeffizienten als bei reinviskosen Schmierstoffen.

4. Im Bereiche kleinerer Gleitkennzahlen ergeben sich in Grenzphasen höhere Reibungskennzahlen, als nach der hydrodynamischen Theorie zu erwarten ist.

5. Bei Verwendung strukturviskoser Schmiermittel können Gleitlager bis zu einem höheren Abnutzungsgrad benutzt werden als bei Verwendung reinviskoser Schmiermittel.

6. Bei wechselnder Drehzahl ergibt ein strukturviskoses Schmieröl geringere Schwankungen im Reibungskoeffizienten als ein reinviskoses Schmieröl.

7. Die Tragfähigkeit eines strukturviskosen Schmiermittels ist von der Drehzahl weniger abhängig als bei einem reinviskosen Schmiermittel.

Literaturverzeichnis

[1-4]) Ostwalds Klassiker 218. Petrow, Reynolds, Sommerfeld, Michell, Die hydrodynamische Theorie der Schmiermittelreibung. (Leipzig 1927).

[5]) Gümbel, Everling, Reibung und Schmierung im Maschinenbau (Berlin 1925).

[6]) A. Schiebel u. K. Körner, Einzelkonstruktionen aus dem Maschinenbau. Die Gleitlager (Berlin 1939).

[7]) W. Stieber, Das Schwimmlager. Theorie des Gleitlagers. VDI. (Berlin 1933).

[8]) G. Vogelpohl, Öl und Kohle, Erdöl und Teer. 12, 944—946 (1936); Hydrodynamische Theorie und halbflüssige Reibung. Öl und Kohle, Erdöl und Teer. 14, H. 46 (1938); Viskosität und Schmiervorgang. Z. d. VDI, 82, Nr. 28, 832 (1938), Neuere Messungen der Verlagerungskurve des Wellenmittels in Gleitlagern. Öl und Kohle und Petroleum 37, H. 72c (1939); Zur Klärung des Gleitreibungsvorganges, Öl und Kohle und Petroleum 36, H. 1, 9 und H. 3, 34 (1940). Die rechnerische Behandlung des Schmierproblems beim Lager, Z. A. M. M. 17, Nr. 6 (1937); Beitrag zur Kenntnis des Schmiervorgangs und für Nutzbarmachung älterer Arbeiten der hydrodynamischen Theorie.

[9]) K. Bauer, Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Ausg. **14**, 41—64 (1943).
[10]) W. Kahlert, Ing. Arch. **16**, Bd. 5—6, 8, 321 bis 342. Der Einfluß der Trägheitskräfte bei der hydrodynamischen Schmiermitteltheorie.
[11]) Bureau of Standards Notes Oct. (1948) P. 343. Frictional and thermal Behaviour in Journal Bearing Lubrication.
[12]) H. Umstätter, Strukturmechanik zähelastischer Kontinua IX. Zur Frage der Hysteresis in rheonomen Systemen, Kolloid-Z. **105**, 46 (1943); Strukturviskosität als Ursache des Schmierwertes, Die Technik **1**, 46 (1946); Schlüpfrigkeit und Grenzphasenreibung, Die Technik **2**, 171 (1947); Strukturmechanik rheonomer Systeme XV. Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel, Kolloid-Z. **116**, 18 (1949).
[13]) G. Cohn u. Jess, W. Oren, Franklin Inst. Lab. March **1949**, 265.
[14]) Arveson in W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden 1942).
[15]) J. T. Burwell and C. D. Strang, The Incremental friction Coefficient — a non hydrodynamic Component of Boundary Lubrication, Appl. Physics **20**, 1, 79—89 (1949).
[16]) E. Falz, Grundzüge der Schmiertechnik (Berlin 1926)
[17]) E. Heidebroek, Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Gleitlager. Maschinenelemente-Tagung (1938) (Düsseldorf 1940).
[18]) S. Kießkalt, Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf die Zähigkeit von Ölen und seine Bedeutung für die Schmiertechnik. Forsch. Arb. a. d. Geb. d. Ing. Wesens **1927**, H. 291.
[19]) A. Klemencic, Die Dynamik der Lagerreibungsmessung. VDI. Forschungen a. dem Gebiete d. Ing. Wesen, Bd. **11**, Nr. 3 (1940).
[20]) S. Kyropoulos, Die Zähigkeit von Schmierölen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen in der Schmierschicht. VDI. Forsch. **3**, 287, (1932).
[21]) W. Müller, Theorie der zähen Flüssigkeiten (Leipzig 1932).
[22]) W. Nücker, Über den Schmiervorgang im Gleitlager. VDI. Forsch. H. Nr. 352 (Berlin 1932).
[23]) W. Peppler, Druckübertragung an geschmierten zylindrischen Gleit- und Wälzflächen. VDI. Forsch. (B) 9 (1938).
[24]) A. Rumpf, Reibung und Temperaturverlauf im Gleitlager. VDI. Forsch. H. 393 (Berlin 1938).
[25]) R. Wolff, Über die Schmierschicht in Gleitlagern und ihre Messung durch Interferenz. Forsch. Arb. a. d. Geb. d. Ing. Wesens **1928**, H. 308.

Formelzusammenstellung

In der vorliegenden Arbeit werden nachstehende Integrale verwendet:

		für $\varphi = 2\pi$	für $\varphi = \pi$	
$I_1 = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi}$	$= \frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}}\left[\arcsin\frac{\chi-\cos\varphi}{1-\chi\cos\varphi}+\frac{\pi}{2}\right]$	$= \frac{2\pi}{\sqrt{1-\chi^2}}$	$= \frac{\pi}{\sqrt{1-\chi^2}}$	(28)
$I_2 = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2}$	$= \frac{1}{1-\chi^2}\left[\frac{\chi\sin\varphi}{1-\chi\cos\varphi}+I_1\right]$	$= \frac{2\pi}{(1-\chi^2)^{3/2}}$	$= \frac{\pi}{(1-\chi^2)^{3/2}}$	(29)
$I_3 = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}$	$= \frac{1}{(1-\chi^2)^2}\left[\frac{\chi^2\sin\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2}+3I_2-I_1\right]$	$= \frac{\pi(2+\chi^2)}{(1-\chi^2)^{5/2}}$	$= \frac{\pi(2+\chi^2)}{2(1-\chi^2)^{5/2}}$	(30)
$i_1 = \int_0^\varphi \frac{\cos\varphi\, d\varphi}{1-\chi\cos\varphi}$	$= \frac{1}{\chi}(I_1-\varphi)$	$= \frac{2\pi}{\chi}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}}-1\right]$	$= \frac{\pi}{\chi}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\chi^2}}-1\right]$	(44)
$i_2 = \int_0^\varphi \frac{\cos\varphi\, d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2}$	$= \frac{1}{\chi}(I_2-I_1)$	$= \frac{2\pi\chi}{(1-\chi^2)^{3/2}}$	$= \frac{\pi\chi}{(1-\chi^2)^{3/2}}$	(45)
$i_3 = \int_0^\varphi \frac{\cos\varphi\, d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}$	$= \frac{1}{\chi}(I_3-I_2)$	$= \frac{3\pi\chi}{(1-\chi^2)^{5/2}}$	$= \frac{3\pi\chi}{2(1-\chi^2)^{5/2}}$	(46)
$j_1 = \int_0^\varphi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{1-\chi\cos\varphi}$	$= \frac{1}{\chi}\ln\left[\frac{1-\chi\cos\varphi}{1-\chi}\right]$	$= 0$	$= \frac{1}{\chi}\cdot\ln\frac{1+\chi}{1-\chi}$	(51)
$j_2 = \int_0^\varphi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2}$	$= \frac{1}{\chi}\left[\frac{1}{1-\chi}-\frac{1}{1-\chi\cos\varphi}\right]$	$= 0$	$= \frac{2}{1-\chi^2}$	(52)
$j_3 = \int_0^\varphi \frac{\sin\varphi\, d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}$	$= \frac{1}{2\chi}\left[\frac{1}{(1-\chi)^2}-\frac{1}{(1-\chi\cos\varphi)^2}\right]$	$= 0$	$= \frac{2}{(1-\chi^2)^2}$	(53)

$$\frac{1}{1-\chi\cos\varphi}$$

φ \ χ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0	1	1,1111	1,2500	1,4284	1,6667	2,0000	2,5000	3,3333	5,0000	10,0000	∞
10	1	1,1093	1,2452	1,4194	1,6502	1,9704	2,4449	3,2206	4,7169	8,8106	65,3591
20	1	1,1036	1,2312	1,3921	1,6015	1,8850	2,2904	2,9180	4,0193	6,4558	16,5016
30	1	1,0948	1,2094	1,3509	1,5299	1,7637	2,0816	2,5394	3,2552	4,5331	7,4627
40	1	1,0830	1,1809	1,2984	1,4418	1,6207	1,8505	2,1561	2,5826	3,2195	4,2753
50	1	1,0687	1,1476	1,2390	1,3463	1,4738	1,6281	1,8185	2,0593	2,3736	2,7972
60	1	1,0526	1,1111	1,1764	1,2500	1,3333	1,4286	1,5385	1,6667	1,8181	2,0000
70	1	1,0354	1,0734	1,1143	1,1585	1,2062	1,2582	1,3148	1,3767	1,4447	1,5197
80	1	1,0177	1,0361	1,0551	1,0748	1,0952	1,1166	1,1387	1,1617	1,1857	1,2105
90	1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
100	1	0,9829	0,9664	0,9504	0,9349	0,9199	0,9055	0,8914	0,8778	0,8646	0,8519
110	1	0,9669	0,9360	0,9069	0,8797	0,8539	0,8297	0,8069	0,7852	0,7646	0,7452
120	1	0,9524	0,9091	0,8696	0,8333	0,8000	0,7692	0,7407	0,7143	0,6897	0,6667
130	1	0,9395	0,8861	0,8383	0,7954	0,7567	0,7216	0,6896	0,6603	0,6334	0,6087
140	1	0,9289	0,8672	0,8131	0,7655	0,7231	0,6851	0,6510	0,6200	0,5919	0,5662
150	1	0,9203	0,8524	0,7938	0,7427	0,6978	0,6581	0,6226	0,5907	0,5620	0,5359
160	1	0,9141	0,8419	0,7802	0,7270	0,6805	0,6396	0,6033	0,5710	0,5420	0,5156
170	1	0,9103	0,8354	0,7719	0,7174	0,6700	0,6285	0,5919	0,5593	0,5301	0,5039
180	1	0,9091	0,8333	0,7692	0,7143	0,6667	0,6250	0,5882	0,5556	0,5263	0,5000

I_1

φ \ χ	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10	0,1743	0,2279	0,2896	0,3473	0,4331	0,5750	0,8552	1,671
20	0,3493	0,4344	0,5742	0,6846	0,8478	1,113	1,622	3,007
30	0,5231	0,6472	0,8479	1,003	1,230	1,590	2,257	3,959
40	0,6981	0,8559	1,107	1,299	1,573	1,999	2,764	4,627
50	0,8724	1,059	1,351	1,569	1,876	2,346	3,167	5,110
60	1,047	1,256	1,577	1,814	2,143	2,637	3,491	5,472
70	1,222	1,447	1,787	2,035	2,377	2,886	3,755	5,755
80	1,396	1,631	1,982	2,236	2,584	3,099	3,976	5,983
90	1,571	1,809	2,163	2,418	2,768	3,285	4,163	6,173
100	1,745	1,980	2,332	2,585	2,944	3,450	4,327	6,335
120	2,094	2,307	2,639	2,885	3,224	3,667	4,602	6,603
140	2,443	2,617	2,911	3,149	3,477	3,974	4,834	6,825
160	2,792	2,914	3,178	3,393	3,707	4,192	5,040	7,022
180	3,142	3,206	3,428	3,628	3,927	4,399	5,236	7,207

I_2

φ \ χ	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10	0,1743	0,2825	0,4812	0,6912	1,075	1,895	4,194	16,03
20	0,3493	0,5402	0,9459	1,343	2,060	3,554	7,567	26,33
30	0,5231	0,8001	1,374	1,926	2,898	4,860	9,887	31,57
40	0,6981	1,050	1,759	2,427	3,573	5,823	11,37	34,15
50	0,8724	1,286	2,099	2,845	4,101	6,511	12,30	35,50
60	1,047	1,509	2,393	3,188	4,508	7,000	12,90	36,26
70	1,222	1,717	2,646	3,469	4,822	7,354	13,31	36,72
80	1,396	1,912	2,863	3,700	5,067	7,615	13,59	37,16
90	1,571	2,093	3,051	3,891	5,262	7,814	13,79	37,33
100	1,745	2,261	3,214	4,051	5,437	7,970	13,94	37,45
120	2,094	2,567	3,486	4,308	5,663	8,071	14,16	37,58
140	2,443	2,842	3,706	4,509	5,845	8,367	14,31	37,72
160	2,792	3,089	3,901	4,679	5,998	8,503	14,42	37,84
180	3,142	3,340	4,081	4,837	6,136	8,626	14,48	37,93

I_3

φ \ χ	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10	0,1743	0,3282	0,7993	1,263	2,472	5,873	19,72	150,8
20	0,3493	0,6287	1,550	2,432	4,671	10,76	34,21	230,6
30	0,5231	0,9284	2,220	3,442	6,440	14,29	42,77	260,8
40	0,6981	1,213	2,794	4,295	7,765	16,60	47,34	271,7
50	0,8724	1,479	3,269	4,920	8,716	18,07	51,14	276,0
60	1,047	1,726	3,652	5,424	9,388	18,99	51,57	277,9
70	1,222	1,952	3,957	5,810	9,863	19,58	51,83	278,9
80	1,396	2,159	4,204	6,107	10,20	19,97	52,26	280,6
90	1,571	2,348	4,400	6,337	10,45	20,24	52,55	
100	1,745	2,521	4,559	6,518	10,67	20,43	52,75	
120	2,094	2,824	4,800	6,785	10,90	20,63	52,99	
140	2,443	3,088	4,977	6,974	11,07	20,84	53,14	
160	2,792	3,314	5,121	7,123	11,20	20,96	53,24	
180	3,142	3,549	5,251	7,255	11,31	21,06	53,33	280,5

Wissenschaftliche Kurzberichte

Über den Binnendruck

Von R. Auerbach (Neumünster in Holstein) (Eingegangen am 18. Juni 1950)

Van der Waals führte als Korrektur der Druckwerte in den Gasgesetzen den Ausdruck a/V^2 ein. Er begründete ihn durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte, die später von Debye u. a. interpretiert wurden und allgemein als van der Waalssche Kräfte in die Literatur eingingen. Diese Druckkorrektur verschwindet, wenn das Volumen sehr groß wird, erhöht sich umgekehrt auf Tausende von at, wenn V beim Übergang zum flüssigen und festen Zustand entsprechend kleine Werte annimmt.

Dieser intermolekulare Druck — Kohäsionsdruck oder Binnendruck genannt — entzieht sich der unmittelbaren Anzeige, es sei denn, man fände eine Sonde, deren Abmessungen in der Größenordnung der molekularen Reichweite läge.

Er tritt aber in Erscheinung, wenn man das Volumen eines flüssigen oder festen Körpers durch einen allseitigen Zug zu vergrößern sucht. Daher besteht ein Zusammenhang mit den elastischen Widerstandsgrößen d. h. mit Elastizitätsmodul bzw. Kompressionsmodul.

Er macht sich außerdem an allen Grenzflächen bemerkbar, insofern die dort bestehende Unsymmetrie der zwischenmolekularen Kräfte eine makroskopisch feststellbare Spannung zur Folge hat, welche die Oberfläche zu verkleinern sucht. Ist letztere gekrümmt, so ruft die Oberflächenspannung ihrerseits einen — bei Flüssigkeiten ebenfalls mit makroskopischen Mitteln meßbaren — Druck hervor, den sogenannten Oberflächendruck oder Kapillardruck, dessen Größe mit zunehmender Krümmung zunimmt.

Dieser Oberflächendruck $2\,\sigma/r$ (dyn/cm²) nähert sich dem Binnendruck als Grenzwert, wenn der Dispersitätsgrad etwa molekulare Dimensionen aufweist, genau so wie sich die auf Masseneinheit bezogene Oberflächenenergie (kcal/kg) dabei dem Werte der Verdampfungswärme nähert.

Bisher war nur eine allgemeine Symbasie zwischen Binnendruck B und Oberflächenspannung σ bekannt. Unter gleichzeitiger Einführung der Dichte ρ wurde empirisch bei Flüssigkeiten die angenäherte Relation gefunden:

$$B = 260\,\sigma^{2/3}\rho^{1/3}\,(\text{at}).$$

Die Kombination dieser Beziehung mit einer schon früher [1]) mitgeteilten zwischen Oberflächenspannung, Schallgeschwindigkeit v (m/sek) und Dichte

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-4}\,\rho\, v^{3/2}\,(\text{dyn/cm})$$

ergibt einen neuen überraschend einfachen Zusammenhang:

$$B = 2\,\rho \cdot v = 0{,}02 \cdot Z\,(\text{at}),$$

d. h. eine Proportionalität zwischen Binnendruck und akustischem Widerstand Z, letzterer in g/cm²sek als übliche Einheit für das akustische Ohm eingesetzt. Die folgende Tabelle zeigt einen ersten nur größenordnungsmäßigen Überblick über die Verhältnisse und den Umfang des Geltungsbereiches

	B at	Z g/cm²sek
Quecksilber	40.000	2.000.000
org. Flüssigk.	2.000	100.000
flüss. Helium	40	2.000

[1]) R. Auerbach, Experientia **4**, 473 (1948); Kolloid-Z. **113**, 97 (1949) und **114**, 145 (1949).

Diese Proportionalität besagt u. a., daß ein (grob-) disperses System dann akustisch isotrop ist, wenn seine Bestandteile gleichen Binnendruck besitzen, und daß der sogenannte akustische Brechungsexponent durch das Verhältnis der Binnendrucke bestimmt ist.

Durch Substitution der Schallgeschwindigkeit ergeben sich für feste Stoffe

$$B = 200 \sqrt{E \cdot \rho}\ (\text{at}),$$

wobei der Elastizitätsmodul E in kg/mm² einzusetzen ist, und für Flüssigkeiten

$$B = 20 \sqrt{\rho/\varkappa}\ (\text{at}),$$

wobei die Kompressibilität $\varkappa$ in at^{-1} bemessen wird. Damit ist ein kontrollierbarer Zusammenhang auch zwischen den van der Waalsschen Kräften $B = a/V^2$ und den elastischen Widerständen gegeben, der eine gute Übereinstimmung der Zahlenwerte zeigt. Die Werte für Wasser fallen — genau wie bei der früher mitgeteilten Funktion zwischen v, σ und ρ — auch hierbei heraus.

Extremwerte für den Binnendruck in der Größenordnung von 200.000 at finden sich bei Iridium und Diamant, die auch in ihren anderen kapillaren Eigenschaften diese Sonderstellung einnehmen (l. c. Anm. [1]).

Die Einführung der Poissonschen Konstanten bringt weitere neue Zusammenhänge, worüber zusammen mit Einzelheiten voranstehender Relationen demnächst a. a. O. berichtet wird.

Zusammenfassung:

1. Zwischen Binnendruck, Oberflächenspannung und Dichte von Flüssigkeiten besteht die empirische Relation: $B = 260\ \sigma^{2/3}\ \rho^{1/3}$ (at).

2. Durch Kombination mit einer früher mitgeteilten Beziehung zur Schallgeschwindigkeit ergibt sich Proportionalität zwischen Binnendruck und akustischem Widerstand.

3. Weitere Zusammenhänge zwischen Binnendruck, Dichte und Elastizitätsmodul bzw. Kompressibilität werden angegeben.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie T. H. Aachen

Weichmacherwirkung und innere Beweglichkeit des Weichmachermoleküls

Von E. Jenckel und R. Heusch

(Eingegangen am 19. Juni 1950)

Bekanntlich wird die Einfriertemperatur der hochmolekularen Gläser durch den Zusatz geeigneter Lösungsmittel, sogenannter Weichmacher herabgesetzt. Im folgenden seien einige Messungen der Einfriertemperatur an Polymethakrylsäuremethylester, dem organische Lösungsmittel von einfachem Bau in verschiedener Konzentration zugesetzt waren, mitgeteilt. Die Einfriertemperatur des reinen Methakrylesters beträgt $t_{E_0} = 84^0$; die Erniedrigung für kleine Zusätze ist proportional, so daß die Einfriertemperatur der Lösung t_E der Beziehung

$$t_E = t_{E_0} - a \cdot 100 \cdot x_1'$$

folgt, worin a eine für das Lösungsmittel kennzeichnende Konstante und x_1' deren Grundmolenbruch bedeutet.

Wie Tabelle 1 deutlich zeigt, ist die die Einfriertemperatur erniedrigende Wirkung eines Lösungsmittels bei gleicher grundmolarer Konzentration umso größer, je größer die innere Beweglichkeit des Lösungsmittelmoleküls ist. Den starren Plättchen des Chloroforms und der Aromaten stehen die beweglichen Ketten der Ester gegenüber. Dieses Verhalten entspricht der Änderung der Einfriertemperatur von Vinylderivaten, wenn der Substituent geändert wird. Beispielsweise führt der starre Benzolring als Substituent zu der hohen Einfriertemperatur des Polystyrols von 85°, während der Polyakrylsäuremethylester (nicht Methakrylester) bei 3° einfriert. (Lediglich der Butylalkohol fällt etwas aus der Reihe: dieser Alkohol ist aber sicher assoziiert, und daher ist es falsch, seine grundmolare Konzentration auf das Einer-Molekül zu beziehen.)

Die Weichmacherwirkung hängt dagegen offenbar nicht mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zusammen, wie z. B. der Vergleich des Benzols mit dem Butylester oder auch mit dem Chloroform lehrt. Ebenso wenig hängt die Weichmacherwirkung mit dem guten oder schlechten Charakter des Lösungsmittels zusammen; das Butanol ist ein ausgesprochen schlechtes Lösungsmittel (kritische Lösungstemperatur mit Polymethakrylester bei 84°), ohne daß sich dieser Umstand in der Erniedrigung der Einfriertemperatur kennzeichnend bemerkbar machte.

Tabelle 1

Lösungsmittel	Erniedrigung für 1 Grundmolprozent a	Molekülgestalt	Beweglichkeit
$CHCl_3$	2,5°	Plättchen	starr
C_6H_6	2,9°	„	starr
$C_6H_5CH_3$	3,25°	„	1 rotierende
$C_6H_5NO_2$	3,97°	„	Gruppe
CH_3-CO-CH_3	3,57°	Kette	Beweglichkeit nimmt
C_4H_9OH	3,85°	„	
CH_3 COO CH_3	4,40°	„	
C_2H_5 COO CH_3	4,70°	„	
C_3H_8 COO CH_3	5,35°	„	
C_4H_9 COO CH_3	6,10°	„	zu

Bücherbesprechungen

Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Von G. Jander-Greifswald. (Band I der Sammlung „Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen", herausgegeben von G. Jander u. W. Klemm), X/367 Seiten mit 78 Abbildungen. (Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949, Springer-Verlag). Preis DM 36,—.

Zuweilen mag es scheinen, als ob die anorganische Chemie keine größeren Gebiete reiner experimentalchemischer Forschung mehr aufzuweisen hat und nun immer mehr zu einer physikalisch-chemischen Durchdringung ihrer umfassenden Erfahrungen schreitet. Daß aber auch heute noch Schulen klassischer anorganischer Experimentalchemie bestehen und neue Forschungsgebiete zu erschließen vermögen, davon legt das vorliegende Buch von G. Jander beredtes Zeugnis ab.

Nachdem G. Jander sich anfänglich mit Problemen der analytischen Chemie beschäftigte und dann später mit Erfolg den gelösten Zustand amphoterer Oxydhydrate von der molekularen bis zur kolloiden Verteilung untersuchte, hat er etwa mit dem Jahre 1936 begonnen, chemische Umsetzungen anorganischer sowie organischer Stoffe in nichtwäßrigen, indessen wasserähnlichen Lösungsmitteln zu erforschen, wobei der Schwerpunkt der Arbeiten wohl auf dem Gebiete der Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd liegt, während aber auch flüssiger Schwefelwasserstoff, wasserfreie Blausäure, flüssiges Jod, Essigsäureanhydrid und wasserfreie Salpetersäure herangezogen werden. Die umfangreichen Veröffentlichungen amerikanischer Forscher, wie E. C. Franklin, C. A. Kraus, W. C. Johnson, F. W. Bergstrom und anderer auf dem Gebiete der Chemie in flüssigem Ammoniak sowie die von K. Fredenhagen über wasserfreie Flußsäure als Lösungsmittel mögen ihn zu diesen Untersuchungen angeregt haben. Bei der experimentellen Bearbeitung mögen ihm seine umfassenden Erfahrungen auf analytischem Gebiet und hier besonders die Methode der konduktometrischen Titration, die er selber gemeinsam mit O. Pfundt in apparativer Hinsicht ausbaute und mit seinen Mitarbeitern durch neue quantitative Analysenverfahren bereicherte und erweiterte, wertvolle Dienste geleistet haben.

In dem vorliegenden Buch hat der Autor die Chemie nichtwäßriger, aber wasserähnlicher Lösungsmittel in einer umfassenden monographischen Darstellung zusammengefaßt und seine eigenen Ergebnisse sowie die anderer Forscher in überaus klarer Schilderung entwickelt und abgehandelt. Nach einer auf das Thema hinweisenden Vorbemerkung werden Fluorwasserstoff, Ammoniak, Blausäure, Schwefelwasserstoff, wasserfreie Salpetersäure, Jod, Schwefeldioxyd und Essigsäureanhydrid bezüglich ihrer Eigenschaften als Lösungsmittel beschrieben und Umsetzungen in ihnen diskutiert.

Die Monographie ist eine Fundgrube sauber berichteter und in einen größeren Zusammenhang gestellter experimenteller Tatsachen, deren meisterliche Zusammenfassung einen ausgezeichneten Überblick über die Materie vermittelt. Sie dürfte nach J. Bronns 1905 erschienenem Buch „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel" wohl die erste größere Abhandlung über nichtwäßrige Lösungsmittel in Deutschland sein, die das rein Chemische in den Vordergrund stellt. W. Scheele (Hannover)

Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. (Quantitative organische Analyse über funktionale Gruppen). Von S. Siggia-Easton, Pennsylvania, 2. Auflage, VII/152 Seiten mit 27 Abbildungen und 5 Tabellen. (New York, John Wiley & Sons, Inc.).

Nicht selten erfordern kolloidchemische und biologische Untersuchungen auch die quantitative Bestimmung organischer Stoffe. Der Verfasser beschreibt zu diesem Ziele Methoden, die sich auf die Erfassung funktionaler Gruppen stützen (Hydroxyle, Amine, Diazoniumsalze usw.), und zwar in solcher Ausführlichkeit, daß man in der Regel auf Rückgriffe auf die Originalarbeiten verzichten kann. Ein besonderes Kapitel behandelt die quantitative Trennung von Mischungsbestandteilen auf chemischem Wege, durch Destillation, Dialyse und Elektrodialyse, Chromatographie usw. Schließlich werden auch einige physikalisch-chemische Bestimmungsverfahren wie mittels Brechung, Dichte, dielektrischer Eigenschaften, Lichtabsorption usw. kurz behandelt, so daß das aus praktischer Industrieforschung hervorgegangene Bändchen sich bei vielen Anwendungen nützlich erweisen wird.

L. Hock (Marburg/L)

Isotopic Carbon. (Isotoper Kohlenstoff). Von M. Calvin, Ch. Heidelberger, J. C. Reid, B. M. Tobert und P. E. Yankwich-Berkeley, XIII/376 Seiten mit 107 Abbildungen und 39 Tab. (John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1949). Preis geb. $ 5.50.

Suchte man im Rahmen der klassischen Chemie den Weg eines bestimmten Atoms oder einer Molekel z. B. durch den Körper hindurch in Gedanken zu verfolgen, so bediente man sich gern der Vorstellung, diese Gebilde etwa durch Anbringung eines roten Striches zu kennzeichnen, ohne allerdings die Möglichkeit dazu zu haben! Die — heute auch schon im Handel erhältlichen — isotopen Atomarten stellen nun in der Tat Atome dar, die gewissermaßen mit bestimmten Etiketten versehen sind und infolge ihrer Radioaktivität leicht auf ihrem Wege verfolgt werden können. Der vorliegende, allein dem Kohlenstoff gewidmete Band, dem die in Berkeley gemachten Erfahrungen zugrunde liegen, macht es sich zur Aufgabe, denen, die praktischen Gebrauch von den verschiedenen Kohlenstoff-Isotopen machen wollen, Anleitung zu ihrer Messung und chemischen Handhabung zu geben und insbesondere auch zur Herstellung von Verbindungen, in denen sie enthalten sind.

Dem 272 Seiten umfassenden Hauptteile folgt ein Anhang (z. B. über Verdünnungsmethoden, Fehlerberechnung usw.) und eine wertvolle Literaturübersicht über die bisher unter Verwendung isotopen Kohlenstoffes gelösten Forschungsaufgaben insbesondere auf dem Gebiete der Aminosäuren und Proteine, der Kohlenhydrate und Fette, der Mikrobiologie, organischer Reaktionsmechanismen, der Pharmakologie und der Photosynthese. Die ausführlich geschilderten Verfahren werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert, so daß in diesem Werke zum ersten Male ein Ratgeber zur Verfügung steht, der Chemikern und Biologen eine allseitige Einarbeitung in dieses zukunftsträchtige Gebiet möglich macht.

L. Hock (Marburg/L)

Grundzüge der Physik. (Aus der Gruppe Physik der Wissenschaftlichen Bücherei), Band I: Mechanik—Akustik—Wärmelehre. Von Franz Wolf-Karlsruhe. VIII/338 Seiten mit 369 Abb. und 28 Tabellen. (Verlag und Druck G. Braun, Karlsruhe 1949). Preis geb. DM 16,—.

Der vorliegende erste Band dieser Einführung in die Physik wendet sich in erster Linie an den angehenden Physiker, aber auch an den Studierenden anderer naturwissenschaftlich-technischer Fächer sowie der Medizin. Er stellt eine sorgfältig überarbeitete Fassung der vom Autor an der Techn. Hochschule Karlsruhe gehaltenen Vorlesung über Experimentalphysik dar. Mit Erfolg versteht das Buch in induktiver Darstellungsweise durch klare textliche Führung und durch die für den angesprochenen Leserkreis auf ein notwendiges Mindestmaß beschränkten mathematischen Ableitungen die o. a. Teilgebiete der elementaren Physik zu vermitteln und verständlich zu machen. Zahlreiche eingestreute erläuternde Abb. erleichtern in ihrer bewußt prinzipiellen Einfachheit bei sauberer Wiedergabe das Studium dieses Werkes. Die wesentlichen Formeln und Gleichungen sind klar und übersichtlich aus dem Text herausgehoben. Der zweite Band (Elektrizitätslehre—Optik—Atomistik) befindet sich in Vorbereitung.

J. Wolf (Weilburg)

Polyvinylalkohole, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung. Von F. Kainer-Reicholzheim, unter Mitwirkung von H. Kainer, mit einem Geleitwort von W. O. Herrmann, 321 Seiten mit 7 Abbildungen und 6 Tabellen. (Stuttgart 1949, Ferdinand Encke) Preis geh. DM. 27,—, geb. DM. 29,60.

Sicherlich ist es richtig und zu begrüßen, wenn der Autor des vorliegenden Buches die Herausgabe einer Sammlung „Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen" vornimmt, die — wie es in dem Vorwort heißt — „... neben einer guten Übersicht über das gesamte Gebiet noch eine eingehende Darstellung einzelner Kunststoffe bzw. Kunststoffklassen bringt." Und die — wie es an einer anderen Stelle heißt — „... das langwierige und zeitraubende Studium der Kunststoffliteratur, die heute bereits ungeheure Ausmaße angenommen hat, erleichtert bzw. erspart." Ob es freilich gerechtfertigt ist, der Chemie des Polyvinylalkohols eine so umfangreiche und gesonderte Darstellung zu widmen, möchte man nicht gern anerkennen, wie man auch nicht einsieht, daß der Polyvinylalkohol deshalb ein besonderes Interesse beansprucht, weil das ihm zugrunde liegende Monomere, der Vinylalkohol, in freiem Zustand nicht beständig ist.

Der Autor, der als Patentanwalt sicherlich ein guter Kenner der Materie ist, schildert ausführlichst Darstellung, Eigenschaften sowie Umsetzungen des Polyvinylalkohols. Doch der weitaus größte Teil des Buches (172 Seiten) beschäftigt sich mit der technischen Anwendung des Polyvinylalkohols.

So wertvoll ganz ohne Zweifel eingehende Schilderungen der Chemie der Kunststoffe unter Beifügung zahlreicher Literaturhinweise aus berufener Feder, wie im vorliegenden Falle, sind, möchte man dem Autor doch eine etwas gerafftere und die Dinge zusammenfassende Darstellung empfehlen. Das Buch wäre sicherlich eindrucksvoller, wenn der Text geschmeidiger und die Dinge verbindender gehalten wären und nicht so sehr den Routinier in der Abfassung von Patentschriften, die bekanntlich in Deutschland ihre besondere Sprache besitzen, erkennen ließe. Ganz im Gegensatz hierzu steht das überschwengliche Geleitwort von Willy Herrmann, das wohl jeden Leser eigenartig berühren wird.

Die vorgebrachten Mängel sollen keinesfalls den Wert des Buches einschränken, mögen vielmehr als Anregung bei der Abfassung anderer Bände der Sammlung dienen. W. Scheele (Hannover)

Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. Von K. Heyns-Hamburg. (Bd. 105 der Sammlung: Die Wissenschaft), 148 Seiten. (Braunschweig 1949, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn). Preis DM 6,50.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Stärke bis zu ihrem neusten Stand zu bringen. Nach einem geschichtlichen Überblick gibt er ausführlicher den Stand der Stärkeforschung bis 1936/37. Diesem Abschnitt schließt sich ein zweiter an, der die seitdem erschienenen Arbeiten über Teilchengröße, Konstitution, Morphologie, über Stärkesubstanz und über den fermentativen Abbau der Stärke bringt. Ein weiterer Abschnitt behandelt Konstitution und Eigenschaften des Glykogens und anderer Polyglucosane. Ein letzter Abschnitt bringt die — biochemischen — Synthesen von Polyglucosanen.

Die wissenschaftlichen Grundlagen unserer Kenntnis der Stärke sind in allen wesentlichen Teilen wiedergegeben. Die Lektüre kann jedem warm empfohlen werden, der sich für die Stärke in wissenschaftlicher Hinsicht interessiert. Auch dem Spezialisten auf diesem Gebiet wird eine so klare und vollständige Übersicht willkommen sein. Wenn auch die technischen Probleme nicht besonders erwähnt und durchgesprochen werden, so wird auch dem Techniker auf dem Gebiet der Stärke das Büchlein als Grundlage seiner speziell technischen Arbeiten wertvoll sein. An manchen Stellen wird auf die noch ungelösten Probleme dieses großen, wichtigen und schwierigen Gebietes hingewiesen.

B. Helferich (Bonn)

Textile Laboratory Manual. (Textillaboratoriums-Handbuch). Von W. Garner-London, X/478 Seiten mit 125 Abb. und 65 Tabellen. (London 1949, The National Trade Press, Ltd.). Preis geb. 30 sh. netto.

Ein Buch dieser Art fehlt — wenn man von älteren Werken absieht — soweit dem Ref. bekannt ist, z. Zt. noch im deutschen Sprachbereich dem Textilchemiker, dem die Überwachung der Rohstoffe und Herstellungsverfahren der textilen Fertigung obliegt. Das Werk befaßt sich mit den chemischen und physikalischen Prüfmethoden sämtlicher natürlicher und synthetischer Faserarten, Garne und Textilien sowie mit den auf dem Textilgebiet verwendeten Ölen, Chemikalien, Reinigungs- und Netzmitteln (wobei z. B. Analysengänge für sulfonierte Öle wie auch für Textile angegeben werden), ohne jedoch sich in der Beschreibung kostspieliger Spezialapparaturen für reine Forschungszwecke zu verlieren. Beispielsweise werden bei Besprechung der optischen Methoden das Elektronenmikroskop überhaupt nicht und die Röntgen-Faserdiagramme für die Kristallinitätsprüfung nur kurz erwähnt, dagegen im wesentlichen (sehr eingehend) das Mikroskop (und Polarisationsmikroskop) sowie die Benutzung von UV- und Infra-Rot-Licht, Fluoreszenz- und Lumineszenz-Erscheinungen und Röntgenlicht (nur für Durchleuchtungen) besprochen. Breiten Raum nehmen Farbstoff- und Färbungsechtheitsprüfungen ein.

Unter den Eigenschaften der Textilien (Gewebe, Gewirke) erfahren das Wärmeisoliervermögen sowie das elektrische Isoliervermögen eine erfreulich gründliche Behandlung — sogar die Schallisolierung wird gestreift —, während die biologischen Methoden vielleicht etwas zu kurz kommen. Ebenso vermißt man eine Methode zur Bestimmung der Lichtbeständigkeit von Fasern. Obwohl von Viskositätsmessungen ausgiebig Gebrauch gemacht wird, wird nur im Falle Nylon der Begriff der Intrinsic Viscosity erwähnt, dagegen der des Polymerisationsgrades überhaupt nicht.

Trotz solch kleiner, für die Praxis übrigens weniger wichtiger Mängel ist, im ganzen gesehen, das Garnersche Buch nicht nur eine wertvolle Übersicht über die Methoden, Apparaturen und Prüfmaterialien eines Textillaboratoriums, sondern es verwertet auch spezielle Forschungsergebnisse des Autors (z. B. über Kapillarvorgänge S. 453/54), die z. Teil sonst noch nicht publiziert sind. Kein Leser wird das Buch ohne Gewinn aus der Hand legen.

Sippel (Freiburg i. B.)

Die Aufbereitung der Industrie- und Gebrauchs-Wässer. Von R. Klein-Bochum. XV/500 S. m. 280 Abb. und Tabellen. (Essen 1949, Vulkanverlag Dr. W. Classen). Preis gebunden DM 28.69.

Das vorliegende Buch ist vor allem für die Bedürfnisse der praktischen Kesselspeisewasseraufbereitung geschrieben und behandelt daneben auch die Aufbereitung sonstiger Gebrauchswässer. Der 1. Teil beschäftigt sich in 12 Kapiteln mit der chemischen und thermischen Wasseraufbereitung und enthält neben eingehenden theoretischen Darlegungen auch eine Fülle praktischer Berechnungsbeispiele, wertvoller Tabellen und Diagramme. Mußte hier auf dem altersschwachen unklaren Härtebegriff aufgebaut werden? Val und Millival sind kaum erwähnt. Die Beseitigung kolloider Verunreinigungen ist ebenso wie die Entkieselung vielleicht etwas zu kurz gekommen. Einzelne theoretische Unklarheiten und unklare Wortbildungen wie „H_2CO_3-Spaltung in der thermischen Enthärtungsstufe“ (S. 39) oder „Wasserkonzentration“ (S. 8) werden bei einer Neuauflage leicht zu beseitigen sein.

Der 2. Teil „Ausführung und Größenbestimmung“, behandelt in 10 Kapiteln die praktische und technologische Seite. Hier findet der Leser alle Grundlagen zur Berechnung der Reinigungs- und Aufbereitungsanlagen und zahlreiche Berechnungsbeispiele.

Das Buch hat ein erfahrener Fachmann geschrieben. Es kann dem Fachchemiker ganz besonders empfohlen werden, denn gerade diesem werden die außerordentlich wertvollen, sonst nicht leicht in dieser Fülle beisammen zu findenden praktischen Erkenntnisse und Berechnungsgrundlagen, insbesondere auch die leicht faßlich dargestellten maschinentechnischen und konstruktiven Einzelheiten besonders willkommen sein.

Holluta (Karlsruhe)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Ramsauer, R.-Oldenburg, **Grenzschichtreibung an Glas als Adsorptionsproblem.** (Glastechn. Ber. **22**, 205, 1949).

Im Gegensatz zu Metallen beeinflussen bei Gläsern an der Oberfläche Ladungen den Adsorptionsvorgang. Für polare Moleküle ist eine günstige Flüssigkeitsordnung zu erwarten. Für unpolare Kohlenwasserstoffe ergeben sich außerordentlich hohe Reibungszahlen. Aus den Reibungsmessungen können Schlüsse auf die Adsorption von Flüssigkeiten an Glas gezogen werden.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Perreu, J., **Über die Adsorptionswärme von Gasen und Flüssigkeiten an Aktivkohle.** (Bull. Soc. Chim. **11—12**, 919, 1949).

Weitere Studien an H_2S, NH_3, NO, C_2H_4, C_2H_2, $(CH_3)_2O$. Hock (Marburg/Lahn)

Reitz, O.-Ludwigshafen, Rh., **Einfluß der Größe und Dichte von Katalysatorkörnern auf die Aktivität technischer Hochdruckkatalysatoren.** (Chem.-Ing.-Technik **21**, 413, 1949).

An zwei Druckhydrierungs-Katalysatoren — einem Einstoff- (Wolframsulfid) und einem Trägerkatalysator (Wolframsulfid und Nickelsulfid auf aktiver Tonerde) — wird der Einfluß der Größe und Dichte der Katalysatorkörner auf die Katalysatoraktivität gezeigt, der von der betrachteten Reaktion und vom Katalysatortyp abhängt. Die Geschwindigkeit des Umsatzes deutet bei beiden Katalysatoren auf eine Mitbeteiligung der Oberflächendiffusion am Stofftransport ins Korninnere hin, wie mit Hilfe der von C. Wagner gegebenen rechnerischen Behandlung des Zusammenwirkens von Diffusion und chemischer Reaktion in Katalysatorkörnern abgeschätzt werden kann.

Hinweise auf eine wesentliche Konzentrationsverarmung der Ölmolekeln im Innern der Katalysator Körner liegen hinter den Reaktionsbedingungen der Druckhydrierung (250 at Wasserstoff-Druck, etwa 400°) auch bei Korngrößen von 10 bis 12 mm Durchmesser noch nicht vor. Jedoch legen die Versuche im Falle des Einstoffkatalysators (Wolframsulfid), dessen Porenvolumen mit weniger als 50 Prozent verhältnismäßig gering ist, die Deutung nahe, daß mit wachsendem Korndurchmesser durch Verzögerung der Diffusion der größeren Ölmolekeln gegenüber den kleineren eine Verschiebung der Belegung der im Korninneren befindlichen Aktivitätszentren im Sinne einer Bevorzugung der kleineren Ölmolekeln eintritt.

Bei dem Träger-Katalysator (Wolframsulfid und Nickelsulfid auf aktiver Tonerde) mit einem größeren Porenvolumen von etwa 65 Prozent ist ein solcher Effekt nicht angedeutet. Erhöht man die Katalysatordichte durch Erhöhung des Tablettierungsdruckes bei der Herstellung, so ergibt sich eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute, die der Gewichtszunahme an aktiver Substanz im Reaktionsraum proportional ist. Obwohl also auch in diesem Falle eine stärkere Konzentrationsverarmung im Katalysatorinnern auszuschließen sein dürfte, bewirkt Herabsetzung der Korngröße unerwarteterweise eine (bei dem dichteren Wolfram-

sulfid-Katalysator nicht im gleichen Maße zu beobachtende) Herabsetzung der Reaktionstemperatur und mithin Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit. F. Kainer (Reicholzheim)

Leidheiser, H.-Virginia, **Die Bedeutung des zwischenatomaren Abstandes bei der Katalyse. Eine Beziehung zwischen der Wasserstoffüberspannung an Metallen und dem Abstand zwischen den Atomen.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 3634, 1949).

Die Wasserstoffüberspannung ist eine Funktion der Atomabstände in der Kristallstruktur. Bei einem Atomabstand von etwa 2,7 AE ergibt sich sowohl beim kubisch raumzentrierten wie auch beim kubisch flächenzentrierten Gitter ein definiertes Minimum der Überspannung. Die Ursache für den Einfluß der Kristallstruktur kann sowohl in der speziellen Geometrie der Oberfläche wie auch in der Häufigkeit liegen, mit der gewisse Atomabstände vorkommen. Die Atomabstände sind also für die Geschwindigkeiten katalytischer Reaktionen von wesentlicher Bedeutung. Der Verlauf des Schmelzpunktes in Abhängigkeit von dem engsten Atomabstand zeigt an der Stelle einen Maximalwert mit Spitze, wo das Minimum der entsprechenden Überspannungskurve liegt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Haul, R.-Hamburg, **Messung der Oberflächendiffusion adsorbierter Molekeln.** (Angew. Chem. **62**, 10, 1950).

Ein Verfahren zum Studium der Diffusion von organischen Molekülen durch Adsorbentien, z. B. Silikagel und Kohle, auf dem Wege über die unmittelbare Wägung wird beschrieben.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Hofmann, U.-Regensburg u. G. Ohlerich-Rostock, **Oberflächenchemie des Kohlenstoffs.** (Angew. Chem. **62**, 16, 1950).

Die Entstehung chemischer Verbindungen (Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen), Adsorptionsvorgänge und katalytische Prozesse an Kohlenstoffoberflächen werden diskutiert. Übermikroskopische Bilder werden als Beleg herangezogen. Aktive Stellen scheinen entgegen bisher oft geäußerten Vorstellungen bei vielen Oberflächenprozessen keine bemerkenswerte Rolle zu spielen. Das gesamte in den Basisflächen hervortretende Sechsecknetz der Kohlenstoffatome ist überwiegend, wenn nicht überhaupt allein beteiligt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

II. Film- und Fadenforschung

Brady, A. P.-Stanford, **Oberflächenfilme löslicher Netzmittel.** (J. Coll. Sci. **4**, 417—24, 1949).

Es wird der Spreitungsdruck von Filmen wasserlöslicher Netzmittel (Pyridiniumsalze, Alkylsulfonate und -sulfate u. a.) auf Salzlösungen ($NaCl \cdot CaCl_2$) bei rascher Kompression in Abhängigkeit von der eingenommenen Fläche gemessen. Die so erhaltenen Diagramme haben das Aussehen normaler Kompressionsdiagramme mit Ausnahme derer der höheren Alkylsulfate. Diese zeigen eine ausgeprägte Stufe, welche jedoch nach Altern des Filmes verschwindet, womit nachgewiesen wird, daß es sich hierbei nicht um einen Phasenwechsel sondern um eine Folge mangelnder Gleichgewichtseinstellung handelt.

Trautvetter (Troisdorf)

McBain, J. W. u. H. M. Huff-Stanford, **Änderung des Lösungsvermögens verschiedener Netzmittel mit der Konzentration.** (J. Coll. Sci. **4**, 383 1949).

Es wird die Löslichkeit von in Wasser schwerlöslichen Farbstoffen in Netzmittellösungen verschiedener Konzentration untersucht. Das Lösungsvermögen der Netzmittel und seine Abhängigkeit von deren Konzentration ist für die einzelnen Netzmittel sehr verschiedenartig in Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit bei und oberhalb der kritischen Konzentration der Mizellenbildung. Diese Befunde können als weiterer Beweis dafür dienen, daß sich die Größe der Mizelle mit der Konzentration des Netzmittels in einer für dieses spezifischen Weise ändert.

Trautvetter (Troisdorf)

Lüttringhaus, H. und C. Z. Draves-New York, **Vicara.** (Melliand Textilberichte **31**, 89, 1950).

Beschreibung einer der Wolle ähnlichen amerikanischen Textilfaser, die aus dem im Mais enthaltenen Zein gewonnen wird. Man erwartet von ihr bessere Eigenschaften als von der ihr verwandten Kaseinfaser Aralac, und zwar im Gemisch mit anderen, künstlichen oder natürlichen Fasern.

Hock (Marburg/Lahn)

Fabel, K., **Neuere vollsynthetische Fasern.** (Melliand Textilberichte **31**, 110, 1950).

Orientierender Bericht insbesondere über Vinyon N, Fiber A, Saran und Terylene, Fasern, die man von Akrylnitril, Vinylenchlorid und Terephthalsäureestern ausgehend erzeugen kann.

Hock (Marburg/Lahn)

Hegetschweiler, R.-Zürich, **Über den Feinbau des Seidenfibroins.** (Makromol. Chem. **4**, 156, 1949).

Wegen rechnerischer Unstimmigkeiten der Analyse von K. Ohara (1933) erfolgte diese technisch überaus sorgfältig durchgeführte, unter anderem den Wassergehalt der Fasern genauestens berücksichtigende Nachprüfung, die nach F. Beckes Immersionsmethode parallel zur Faserachse n 1,5960, senkrecht dazu n 1,5454, also in Na-Licht Δn 0,0506 (in weißem Licht 0,0514) ergibt. (Vgl. auch Hegetschweiler, Vierteljahresschr. Naturf. Ges. Zürich **93**, 57, 1948). Bei Messungen der Δn im Imbibitionsversuch mit trocknen und feuchten Fasern wird ein Einfluß von Stäbchendoppelbrechung ganz vermißt und immer nur der nach Beckes Methode erhaltene Wert, jedenfalls kein Absinken um mehr als 20% der Eigendoppelbrechung, gefunden (geringe Abweichungen sind als Quellungswirkung zu deuten). Selbst an gequollenem Fibroin ist keine Zunahme der vielleicht nur schwachen Stäbchendoppelbrechung zu erzielen. Hier nicht mitgeteilte Befunde mit Mischungen nach Gerendas und Matoltsy (1948) bestätigen das ebenso wie jene mit vorsichtig entbastetem Material. Das läßt entweder auf einen sehr homogenen Bau aus nahen Kristalliten mit höchstens dünnen amorphen Zwischenlagen oder auf Unmöglichkeit der Aufnahme von Imbibitionsflüssigkeiten schließen; elektronenmikroskopische Aufnahmen ergeben wechselnde Dicke der Fibrillen, die offenbar weit mehr als bei Zellulose zusammenhalten (hohe Querfestigkeit von Polyamidfasern auch nach Staudinger und Joerner 1942).

Pfeiffer (Bremen)

III. Kolloidforschung

Riley, D. P.-London, **Röntgenuntersuchung der Struktur von flüssigen dispersen Systemen.** (British Science News 3, Nr. 25, 7, 1949).

Eine Übersicht über die Methoden der Röntgenographie, speziell der disperser Systeme. Besprochen werden die Ergebnisse der Untersuchung von Hämoglobinen verschiedener Herkunft, von Eieralbumin und von Öl-Wasser-Suspensionen.

E. Gruner (Clausthal)

Moses, G. B. u. I. E. Puddington-Ottawa, **Fließ-Eigenschaften von Dispersionen von Ca-Seifen in Kohlenwasserstoff-Ölen.** (Canad. Res. 27, 616, 1949).

Im Hinblick auf die Schmiermittelwirkung werden vor allem die thixotropen Eigenschaften von Suspensionen von Ca-Seifen in Mineralöl zwischen 35 und 90° untersucht. Entsprechend der Abschwächung der Thixotropie eines Systems mit steigender Temperatur und der Verstärkung der thixotropen Eigenschaften mit der Quellung beobachten die Verf. ein Minimum bei 50° und ein Maximum bei 65°. Das Versagen von Ca-Seife-Mineral-Öl-Suspensionen als Schmiermittel ist in der gegenseitigen Beeinflussung beider Stoffe bei relativ niederen Temperaturen begründet, wodurch die rheologischen Eigenschaften der Ca-Seifen beeinflußt werden. E. Gruner (Clausthal)

Menzel, W., A. Berger, A. Nikuradse, **Verhalten von Fettsäureestern in elektrischen Entladungen.** (Chemische Berichte 82, 418, 1949).

Es werden die Veränderungen von Kennzahlen und Molgewicht von Ölsäuremethylester, die bei Einwirkung von Glimmentladungen im eigenen Dampf oder in Gegenwart von Fremdgasen auftreten, mitgeteilt. Im letzteren Fall treten beträchtliche Mengen an Stearinsäuremethylester auf. Außerdem wurde eine Verbindung mit halber Jodzahl und doppeltem Molgewicht als die Ausgangssubstanz isoliert, die wahrscheinlich durch Dimerisation unter Verlagerung eines H-Atoms der Doppelbindung entstanden ist.

Trautvetter (Troisdorf)

Bier, G.-Freiburg, **Über den Einfluß der Doppelbindung auf die Viskositätszahl von Kettenmolekülen.** (Makromol. Chem. 4, 41, 1949).

An einer Zusammenstellung niedermolekularer Kettenmoleküle, die eigene Messungen an Malein-, Fumar- und Bernsteinsäureestern enthält, wird gezeigt, daß die cis-Form i. A. eine niedrigere und die trans-Form eine höhere Viskosität hat als die entsprechende gesättigte Verbindung.

Trautvetter (Troisdorf)

Kremnew, L. Ja. und S. A. Sosskin, **Homogenisierung hochmolekularer Emulsionen.** (Kolloid. Shurnal 10, 208, 1948, russ.).

Emulsionen verschiedener Zusammensetzung mit hoher Konzentration der dispersen Phase werden bei konstantem Druck, 1023 mm Wassersäule, wiederholt durch das Ostwald-Viskosimeter getrieben und nach der mikroskopischen Analyse vor und nach dem Durchtritt die Dicke der wäßrigen Schicht zwischen den Ausgangs- und Endtropfen berechnet. Nach 13-maligem Durchtritt sinkt sie in der im Schüttelapparat erhaltenen Emulsion mit 40 mg Benzol/1 mg. 5%-Na-Oleatlösung von 0,096 μ auf 0,03 μ und nähert sich der kritischen Dicke 0,01 μ. Dies kann nur durch die Dispergierung der großen Tropfen und den Anstieg der zwischenphasigen Trennfläche erfolgen, wobei für die Stabilisierung durch die Wasserschichten zusätzlich freie Emulgatorlösung zwischen den Tropfen der Ausgangsemulsion verbraucht wird. Dies wird auch durch die Verteilungskurve bestätigt, wonach die großen Fraktionen ($2r = 20 - 10\mu$) völlig verschwinden, die Fraktion $2r < 10\mu$ stark zurückgeht und die Konzentration der Hauptfraktion $2r = 1\mu$ stark ansteigt. Bei langsamem Durchtritt hochkonzentrierter Emulsionen durch eine Kapillare erfolgt eine weitgehende Dispergierung großer in sehr kleine Tropfen. Die Tropfen werden in unstabile Zylinder auseinandergezogen, die bei der kritischen Länge $l > 2\pi r$ selbsttätig zerfallen. Die Erhöhung der Dispersität unter Erhaltung von dimensionseinheitlicheren Tropfen wird als Homogenisierung bezeichnet. Die hierbei beobachtete Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit ist durch die geringe Deformierbarkeit der kleinen Tropfen bedingt. Ähnliche Ergebnisse liefern auch andere hochkonzentrierte Emulsionen.

Lebtag (Berlin)

Martynow, W. M., **Die kritische Dispersität der hochkonzentrierten Emulsionen.** (Kolloid. Shurnal 10, 218, 1948).

Die Brombergsche Formel beschreibt nur die Dispersität der Grenzemulsionen mit maximalem V_B/V_W und nicht die kritische Dispersität der hochkonzentrierten Emulsion. Bei der Heptanemulgierung mit Gelatine in Wasser geht die anfänglich rasch, dann langsam ansteigende Zahl der kleinsten Tropfen durch ein Maximum und fällt dann langsam ab, wenn das disperse Volumen 50% nicht übersteigt. Die Zahl der etwas größeren Teilchen steigt monoton an. Die polydisperse Emulsion nähert sich bei langer Mischdauer dem homogenen Zustand. Außer von Dauer und Intensität der Vermischung hängt die Dispersität der hochkonzentrierten Emulsion von der Stabilisatorkonzentration ab, sie steigt mit der Konzentration. Die durch die kleinste Teilchendimension im monodispersen Zustand bestimmte kritische Dispersität kann sich von der Dispersität der realen, an sich polydispersen Emulsion umso stärker unterscheiden, je ausgeprägter die Polydispersität ist. Für die Beziehungen zwischen der kritischen Dispersität und V_B/V_W und der Filmdicke des Dispersionsmediums δ gilt $r = \delta \sqrt[3]{\varphi} / 1 - \sqrt[3]{\varphi}$ wenn das Volumen der dispersen Phase $\varphi = V_B / V_B + V_W$. Aus der experimentellen kritischen Dispersität und V_B/V_W kann δ leicht ermittelt werden. Die Gültigkeit der Hatschekschen Formel vorausgesetzt, ergibt sich für die hochkonzentrierte Emulsion $r = \delta(\eta - 1)$. Die kritische Dispersität kann aus der relativen Viskosität ermittelt werden und umgekehrt. Da r und η leicht experimentell ermittelt werden können, ermöglicht die Formel die δ-Bestimmung. Lebtag (Berlin)

Djatschenko, P.F., **Adsorption und Wasserbindung durch Kasein.** (Kolloid. Shurnal 10, 199, 1948).

Die bei der üblichen Bestimmung des adsorbierten Wassers und der Quellwärme Q je 1 gr. des bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kaseins bei verschiedener Luftfeuchtigkeit erhaltenen Ergebnisse weichen etwas von den Zahlen von Katz ab, der das Kasein bei niederer

Temperatur im Vakuum trocknete. Bei Kasein und Formaldehyd ist bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit i = 0,289, Q = 17,02 bzw. 17,22 cal/gr. Durch die Bindung der Kaseinaminogruppe durch Formaldehyd wird bei der Quellung in HCl die ausgeschiedene Wärme etwas verringert und die Wasseradsorption nur geringfügig verändert. Die mit Formaldehyd behandelten technischen Kaseinprodukte besitzen deshalb dieselbe unerwünscht hohe Hydrophilie wie Kasein. Die nach der interferometrischen Methode von Dumanski und Neiman unter Verwendung von Saccharose erhaltenen Werte 0,69 für das im Kasein gebundene Wasser stimmen mit den Literaturangaben überein. Durch Blockierung der Aminogruppen mittels Formaldehyd sinkt der Wert auf 0,55 gr., durch Desamierung auf 0,39 gr. Die Festlegung der Guanidingruppen durch Flaviansäure senkt ihn auf 0,52 gr., gleichzeitige Festlegung der Amino- und Guanidingruppen auf 0,44 gr. Durch die Reaktion der hydrophilen Kaseingruppen mit verschiedenen Reagenzien wird eine Hydrophobisierung des Kaseins erreicht, die auch bei thermischer Denaturierung eintritt. Bei 105° getrocknetes Kasein und Formaldehydkasein binden 0,47 bzw. 0,39 gr. Wasser.

Lebtag (Berlin)

Harkins, W. D., R. Mittelmann-Chikago, **Röntgenuntersuchungen über die Struktur kolloider Elektrolyte IV. Ein neuer Mizellentyp gebildet nach der Art der Filmdurchsetzung.** (J. Coll. Science **4**, 367—81, 1949).

Aus den gemessenen Röntgenstreuspektren geht hervor, daß Alkohole (C_6—C_{10}) im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen gleicher Größe die Seifenmizelle u. U. verkleinern. Weiter wird gefunden, daß aliphatische n-Alkohole die kritische Konzentration der Mizellenbildung stark herabsetzen, was bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen nicht der Fall ist. Daraus folgt, daß die Alkohole nach Art der Filmdurchsetzung am Aufbau der Mizelle beteiligt sind, und im Falle einer kleineren Kettenlänge Anlaß zu Hohlräumen geben und damit zu einer Schrumpfung und Verringerung des Mizellendurchmessers.

Trautvetter (Troisdorf)

Luther, H.-Braunschweig, **Die Viskosität reiner Kohlenwasserstoffe in übereinstimmenden Zuständen.** (Angew. Chem. A. **61**, 405. 1949).

Unter Heranziehung des Begriffs der korrespondierenden Viskositätstemperatur werden das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Kohlenwasserstoffen unter dem Gesichtspunkt übereinstimmender Viskositäten betrachtet und die Befunde eigener Arbeiten in diesem Sinne ausgewertet.

Trautvetter (Troisdorf)

Ospenson, J. N.-Stockholm, **Die Verwendung oberflächenaktiver Stoffe zur Verhütung des „Kriechens von Niederschlägen" und zur Erleichterung der Filtration bei gravimetrischen Bestimmungen.** (Acta Chemica Scand. **3**, 630, 1949).

Am Beispiel der quantitativen Ni-Bestimmung als Ni-Dimethylglyoxim wird gezeigt, daß gewisse, die Oberflächenspannung erniedrigende Stoffe das lästige Emporkriechen des Niederschlages an der Wandung des Becherglases und des Gooch-Tiegels verhüten, ohne daß die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Solche Stoffe sind z. B. gewisse Alkyl-Aryl-Sulfonate und vor allem gewisse „miszellare Typen" von Igepal-Triton-Sterox-Präparaten.

E. Gruner (Clausthal)

Dessauer, Fr.-Freiburg/Schweiz, **Bemerkungen über Distanzkräfte zwischen kolloiden Schwebeteilchen, insbesondere großen Molekülen.** (Z. Naturforsch. **4b**, 313, 1949).

Die Diskussion (H. Friedrich-Freska, B. Rajewsky und M. Schön, Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe 1949) wird an möglichst einfachem Modell unter Eliminierung aller vermeidbaren Parameter vorangetrieben, nämlich an einer Globulinlösung, deren Energieniveau etwa menschlicher Bluttemperatur entspricht und elektronenoptisch einen mittleren Massenwert isodisperser Teilchen (10^{-6} cm Durchm.) von dem 15000-fachen der H-Molekel zeigt, somit vielleicht aus 2700 Aminosäuren zu je 20 Atomen besteht. Aus der Anwendung des Verteilungssatzes von Boltzmann-Maxwell werden Folgerungen gezogen und der mit Wellengruppen verwandte Charakter der Emissionen abgeleitet. Zurückgreifend auf neuere Vorstellungen der Globulinstruktur, läßt sich die Energie eines Wellenpakets in die Größenordnung von 1 bis 10 eV bringen. Von kleineren Molekeln im gasförmigen oder höchstens flüssigen Zustand geläufige Vorstellungen synchronisierter Grundschwingungen mit Superpositionen werden kühn auch auf die größeren Molekeln übertragen; dabei wird die Ähnlichkeit mit einem früher von H. Hertz untersuchten Fall eines Oszillators bemerkt. Wellenpakete zwischen 1 und 20 eV erlauben die Behandlung als Korpuskel und so die Zuordnung zu einer de Broglie-Wellenlänge. Bei genügenden Energieunterschieden im selben Zeitpunkt muß Resonanzabsorption von Paketen eintreten. Der Energie- und Massenaustausch zwischen großen kolloiden Schwebeteilchen muß, weil durch Photonenpakete erfolgend, beträchtlich sein. Weitere Annahmen betreffen ein Symmetriezentrum der Teilchen und die von ihrer Distanz bestimmte Austauschfrequenz. Im Vergleich zu neutralem Mesonenaustausch der Sommerfeldschen Feinstrukturuntersuchung dürfte die Kopplung wesentlich schwächer sein. Die an bestimmte Strukturbedingungen gebundenen Kräfte könnten die Teilchen der Baustoffe ordnen und geeignete zueinander führen helfen.

Pfeiffer (Bremen)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Helström, N. und H. Borgiel-Stockholm, **Einige Bemerkungen zur Chromatographie.** (Acta Chemica Scand. **3**, 401, 1949).

Es werden Erfahrungen mit der von S. Claeson (Diss. Upsala 1946) gegebenen selbstregistrierenden Analysenanordnung beschrieben, insbesondere über die Auswertung der Adsorptionskurven und über den Einfluß, den die Geschwindigkeit des Lösungsdurchlaufes auf deren Gestalt hat.

E. Gruner (Clausthal)

Kajanne, P.-Helsinki, **Reaktivierung des bei der organischen Chromatographie verwendeten Aluminiumoxydes.** (Acta Chemica Scand. **3**, 639, 1949).

Die Regeneration des bei der chromatographischen Trennung organischer Substanzen verwendeten Al-Oxydes gelingt durch Erhitzen im entgegenströmenden Sauerstoffgas. Die Regeneration durch Behandeln mit Ozon verlief unbefriedigend.

E. Gruner (Clausthal)

Wells, R. A.-Teddington, **Anorganische Chromatographie unter Verwendung von Zellulose.** (British Science News, **3,** Nr. 25, 4, 1949).

Es wird eine Mikro- bzw. Halbmikromethode unter Verwendung von Papierstreifen und eine Makromethode unter Verwendung von Zellulosemassen im Durchlaufrohr beschrieben. Die Trennung mittels der Papierstreifen beruht auf der Diffusionsfähigkeit der zu trennenden Verbindungen im Papier innerhalb eines geeigneten Lösungsmittels. Die Sichtbarmachung geschieht durch „Entwickeln", d.h. durch Erzeugung gefärbter Komplexverbindungen. Es werden beschrieben die Trennung von Ni, Mn, Co, Cu, Fe··, die von Ca, Sr, Ba, von Al, Ga, In, Zn, von Hg und anderen Metallen, von Pt-Metallen usw. Die Makrotrennung mittels Zellulosemassen entspricht der normalen Durchlaufmethode. Auch hier werden einige Beispiele gegeben: Trennung von U aus anderen Metallsalzen, Trennung von Sc, Th von Seltenen Erden.

E. Gruner (Clausthal)

Puddington, I. E.-Ottawa, **Molekulargewichte von Mikro-Materialmengen.** (Canad. J. Res. **27,** 151, 1949).

Es wird eine Methode vorgeschlagen, bei der Molekulargewichte unter Verwendung von Substmengen von weniger als 1 mg verwendet werden können. Die Methode beruht auf der genauen manometrischen Messung des Unterschiedes der Dampfdrucke zwischen der Lösung der betreffenden Substanz und des reinen Lösungsmittels. Unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel wird eine Reihe von Beispielen gegeben, z.B. Mannit, Stearinsäure, Palmitinsäure, Triphenylphosphat, Yohimbin. Die Differenz zwischen dem theoretischen und gefundenen Molekulargewicht beträgt bis zu 2%.

E. Gruner (Clausthal)

Hosemann, R.-Treysa, Bez. Kassel, **Theorie der Röntgenstreuung an statistisch ungeordneten linearen Gittern. Rückschlüsse auf die Feinstruktur hochpolymerer Stoffe.** (Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **53,** 331, 1949).

Zur Erklärung der Streuung an hochpolymeren Stoffen wird ein lineares statistisch gestörtes Gittermodell mit beliebig vorgegebener Häufigkeitsverteilung der Störungen herangezogen, für das bereits exakte Streuformeln abgeleitet werden konnten. Aus einem analogen dreidimensionalen Modell lassen sich heute bereits bemerkenswerte Aussagen über die Feinstruktur hochpolymerer Stoffe machen. Eine ausführlichere Behandlung des Gegenstandes wird angekündigt.

G. Haase (Frankfurt a.M.)

Fleischmann, R., **Anwendungen der radioaktiven und stabilen Isotope.** (Angew. Chemie **61,** 277, 1949).

Verf. gibt einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten unserer Kenntnisse kernphysikalischer Tatsachen und legt Wert auf eine Darstellung der Gesichtspunkte, die zu einer Anwendung führen und dabei berücksichtigt werden müssen. Das Problem der Atombombe wird nicht berührt. Es werden zunächst neue Gewinnungsverfahren beschrieben, Vorteile und Nachteile bei der Verwendung, insbesondere zu biologischen Versuchen besprochen, und schließlich in folgenden Kapiteln die wichtigsten und am besten gesicherten Tatsachen dargestellt: Strahlenwirkung, Erkennung eines chemischen Elementes durch eine mit einer Kernumwandlung verknüpfte Erscheinung, Ausnutzung der Unterscheidbarkeit unnormal zusammengesetzter (radioaktiver oder stabiler) Isotopenmischungen von normalen Mischungen oder Reinelementen, Zeitbestimmung aus umgewandeltem Bruchteil und Zerfallskonstante eines radioaktiven Isotops, Freiwerden von Kernenergie.

Rauen (Frankfurt/M.)

Bergold, G. und L. Pister, **Zur Mikrobestimmung von 0,1—7 Phosphor in organischem Material.** (Z. Naturforsch. **3b,** 332, 1948).

Eine angesäuerte phosphathaltige Lösung wird auf Zusatz von Strychninmolybdat trübe, und die Trübungsstärke geht dem Phosphatgehalt parallel. Das hier beschriebene Verfahren ist eine Erweiterung und Verbesserung des sich auf dieser Tatsache aufbauenden Verfahrens von Pouget und Chouchak aus dem Jahre 1909. Insbesondere sind hier verschiedene Begleitsubstanzen ohne Einfluß, die bei der sonst angewandten Molybdänblaumethode stören, auch ist sie empfindlicher als letztere. Die Eichkurven im Mikrobereich 0,4 bis 7/31,8 cm³ und im Ultramikrobereich 0,05—6,5/60,5 cm³ sind fast gradlinig.

Rauen (Frankfurt a.M.)

Weygand, F., **Anwendung der stabilen und radioaktiven Isotope in der Biochemie.** (Angew. Chemie **61,** 285, 1949).

Die Verwendung radioaktiver und stabiler Isotopen zur Verfolgung von Intermediärvorgängen in Ein- und Vielzellern ist jetzt eine sichere Methodik, über die Verf. ausführlich berichtet. Im allgemeinen Teil werden methodische Einzelheiten besprochen: Verdünnungsanalyse, Verfolgung des Weges und des Aufenthaltsortes einer Verbindung, Verfolgung von chemischen Umwandlungsreaktionen und Wahl des geeigneten Isotops. Im speziellen Teil behandelt Verf. dann die mit den einzelnen anorganischen Kationen und Anionen erhaltenen Ergebnisse, und schließlich werden die bedeutungsvollen Arbeiten über mit Isotopen markierten organischen Metaboliten besprochen.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Fischer, H.-Bonn, **Plasmolyseform und Mineralsalzgehalt in alternden Blättern II.** (Planta **37,** 244, 1949).

Soweit die Methode der Plasmolyseform meßbare Unterschiede ergibt, zeigen jüngere Zellen von Landpflanzen und den schwimmenden Lemna-Blättern mehr konkave Formen; geschlossen wird auf stetige Abnahme des plasmolytisch faßbaren Anteils der Viskosität mit dem Alter. Dieser Effekt kann von anderen Wirkungen überlagert werden, wie etwa bei Ranunculus. Kritische Anwendung der Methode muß zugestehen, daß die Plasmolyseform manchmal nur Eigenschaften der Außenschicht ausdrückt; doch kommt es bei der Dicke des Plasmamantels nicht so sehr auf die Menge als den Wechsel der Eigenschaften an. Gleichzeitig ausgeführte Achsenanalysen zeigen die stetige Abnahme des Verhältnisses K/Ca. Zellen der Kronblätter sind wegen hoher Diffusionswiderstände für die Methode weniger geeignet; dennoch probierte Bestimmungen ergeben eher Übereinstimmung als unterschiedliches Verhalten der Zellen.

Pfeiffer (Bremen)

Treiber, E. und E. Schauenstein-Graz, **Einfluß und Berücksichtigung der Tyndall-Streuung bei der Bestimmung der konsumptiven Lichtabsorption.** (Z. Naturforsch. **4b**, 252, 1949).

Messungen an Mischungen von $LiNO_3$ und gequollener Stärke in Wasser, von Phenylalanin und Gelatine zeigen bei Vermeiden physikochemischer Wechselwirkungen auch bei ausschließlich konsumptiver Absorption und tyndallstreuenden Teilchen (vgl. deren genaue Berücksichtigung durch Rinde, Kolloid-Z. **68**, 1, 1934) die Gültigkeit der Additivität der Absorption. Im Gebiet „echter" Bandenabsorption wird eine alkoholische Mastixtrübung in Wasser mit beträchtlicher Tyndallabsorption untersucht; auch hier wird eine Extrapolation der Tyndallstreuung in den Bereich der Eigenabsorption und die Annahme der Additivität als berechtigt erkannt. Zur Ermittlung des Wellenlängenexponenten im Bereich fehlender Eigenabsorption wird ein graphisches Verfahren eingeführt. Schließlich wird die Tyndallabsorption von Azetylcellulose in Alkohol, Viskose in NaOH, Stärkekleister, Aktomyosin, F- und G-Aktin, Seidenfibroin und Gelatine vergleichend geprüft; Absorptionsintensität und Wellenlängenexponent sind danach nicht eindeutig definierte Stoffkonstanten (Einfluß von Alter der Lösung, Elektrolytzusatz, p_H).

Pfeiffer (Bremen)

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Hellmers, J. H.-Berlin, **Der Vorgang der Verkieselung.** (Abh. Geol. Landesanstalt Berlin, N. F. **1950**, Heft 218.)

Unter Zugrundelegung der bekannten Arbeiten von R. Willstätter, H. Kraut, K. Lobinger (Ber. **58**, 2462, 1925; **61**, 2280, 1928; **62**, 2027, 1929; vgl. auch E. Gruner, J. Elöd, Z. anorg. Ch. **208**, 317, 1932) über die Existenz ionogen gelöster monomolekularer Kieselsäuren behandelt Verf. das Problem der Verkieselung organischer Materie oder von Sedimenten durch Infiltration. Dabei können 3 Vorgänge stattfinden:

1. Bei der „Einkieselung" füllt die als echte Lösung, als Sol oder als Gelaufschwemmung zugeführte Kieselsäure lediglich vorhandene Hohlräume als Opal, später als Chalcedon oder Quarz aus und verkittet das Medium, ohne seinen chemischen Bestand zu ändern.

2. Bei der Verkieselung" wird die vorhandene Substanz verdrängt, meist aber unter Erhaltung der äußeren Formen und sogar der strukturellen Feinheiten (Pseudomorphosenbildung). Hierzu sind echte SiO_2-Lösungen notwendig, und das Verdrängungsprodukt ist Quarz.

3. Bei der „Durchkieselung" wird das vorhandene Material von der Kieselsäure durchdrungen, ohne daß beide sich gegenseitig stören. Auch hierzu sind echte Lösungen erforderlich, weil nur diese diffundieren können.

Aus diesen Möglichkeiten ergibt sich die Art der Verkieselung bei den verschiedenen Materialien: Sande und lockere Sedimente werden bereits durch SiO_2-Sole oder Gele eingekieselt, bei Tonen sind wahrscheinlich schon echte Lösungen erforderlich. Organisches Material ver- oder durchkieselt. Für diese Möglichkeiten werden Beispiele, insbesondere solche der Silifizierung organischer Stoffe, angeführt.

E. Gruner (Clausthal)

Barbier, G. und J. Chabannes-Versailles, **Über den Mechanismus der Phosphatadsorption durch verschieden konstituierte Tonminerale des Bodens.** (Ann. agronomiques **19**, 342, 1949).

Die an Böden, reinem Kaolinit und Montmorillonit gemachten Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß die Adsorption der mit den Düngemitteln in den Boden gelangenden PO_4'''-Ionen in zwei deutlich voneinander getrennten Phasen geschieht, sowohl was die Geschwindigkeit der PO_4'''-Ionen-Aufnahme anbelangt, als auch bezüglich der Natur der entstandenen Produkte. Die erste Phase umfaßt eine rasch verlaufende Anlagerung des Phosphations an die austauschbaren, an der Oberfläche adsorbierten Basen der Tonminerale, die zweite Phase eine viel langsamer verlaufende an die freien, nicht austauschbaren durch Elektrophorese beweglichen Sesquioxyde des Tongesteins (Eisenoxyde usw.). Beide Vorgänge stehen jedoch miteinander im Gleichgewicht, und die Produkte zeigen gegenüber der Ursprungslösung die gleiche Löslichkeit. Das erstere Produkt ist jedoch in solchen verdünnten Säuren löslich, die die freien Sesquioxyde nicht lösen, während die an diese adsorbierte Phosphorsäure nach der Entfernung der Erdalkalien mit verdünnten Alkalien extrahiert werden kann. Zu diesen Grundtatsachen werden weitere Einzelheiten gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

VI. Biochemie und Medizin

Füchtbauer, He. und H. Theismann-Göttingen, **Zur Wirkung des Ultraschalls auf Bakterien.** (Naturwiss. **36**, 346, 1949).

Unter möglichst therapie-ähnlichen Bedingungen beschallte Kulturen (Sarcina, Bact. prodigiosum) lassen, nach Aufschwemmen auf Agarplatten kultiviert, im Vergleich zur Kontrolle erkennen, daß Bakterizidie im menschlichen Gewebe nur bei erheblicher Hyperthermie zu erreichen ist, wenn auch die Zertrümmerung der Streptokokkenketten und der Sarcinapakete sicher mechanisch bedingt ist.

Pfeiffer (Bremen)

Kölbel, H.-Homberg, **Quantitative Untersuchungen über den Speicherungsmechanismus von Rhodamin B, Eosin und Neutralrot in Hefezellen.** (Z. Naturforsch. **3b**, 442, 1948).

In kataphoretischen Versuchen wanderte der lipophile Farbstoff Rhodamin B unterhalb p_H 3,2 kathodisch, oberhalb p_H 3,8 anodisch. Zellulose speichert zwischen p_H 2 und 4 deutlich mehr Rhodamin B als zwischen p_H 4 und 10. Mit Zunahme der Dissoziation der Carboxylgruppe sinkt also die Farbstoffbindung an Zellulose. Entsprechendes gilt auch für die Gelatine. Die Vitalfärbung der Hefe ist nicht abhängig von der c_H. Tote Hefezellen adsorbieren Rhodamin B maximal bei p_H 3,4 und bei p_H 6,2. Der saure Farbstoff Eosin wird oberhalb p_H 2—3 zunächst stark gespeichert, dann fällt die Kurve mit steigendem pH steil ab. — Das basische Neutralrot wird von Zellulose oberhalb p_H 6 maximal adsorbiert, von Gelatine zwischen p_H 3,5 und 6. Die Adsorptionskurven für lebende und tote Hefezellen zeigen merkwürdige scharf ausgeprägte Minima, welche für lebende Hefe bei 4,9 liegen. Diese Werte stimmen gut überein mit den IEP-Werten des Hefeprotoplasten (lebend 6,2, tot 4,8). Kataphoretische Untersuchungen an gefärbten und ungefärbten Hefezellen lassen erkennen,

daß der elektrische Zustand des Adsorbens durch die Anfärbung weitgehend beeinflußt wird. Die Ergebnisse werden theoretisch gedeutet.
Rauen (Frankfurt a. M.)

Schachmann, H. K. und W. J. Kauzmann-Princeton, N. J., **Viskositäts- und Sedimentationsuntersuchungen über Tabakmosaikvirus.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 150, 1949).

Die von verschiedenen Autoren beschriebenen Präparate von gereinigtem Tabakmosaikvirus besaßen unterschiedliche physikalische Eigenschaften, besonders der Teilchengröße. In eigenen Untersuchungen durch Zentrifugieren in 0,1 m Phosphat und dann in Wasser erhaltenen Präparate wiesen stets die niederste Teilchengröße auf, wie die Messung der Viskosität ergab. Mit solchen Präparaten wurde die Abhängigkeit der Viskosität durch Salzkonzentrationen untersucht. Die Viskosität der Lösungen von frisch hergestelltem Virus steigt in 0,1 m Salz an. Alterung von gereinigtem Virus in Wasser führt nicht zu Aggregationen, es treten aber Veränderungen ein, die das Virus in 0,1 m Salzlösungen leichter aggregieren lassen. Aus der Untersuchung über die Abhängigkeit der Viskosität von der Salzkonzentration ergab sich ein deutliches Minimum bei 0,01 m. Sedimentationsversuche mit Lösungen, die nur monomeres Virus enthielten, zeigten, daß die Abhängigkeit der Sedimentationsrate von der Viruskonzentration direkt proportional der Viskosität der Lösung ist.
Rauen (Frankfurt a. M.)

Oncley, J. L., C. C. Jensen und P. M. Gross, jr.-Argo, Ill., **Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Zeinlösungen.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 162, 1949).

Die im Laboratorium hergestellten Zeinpräparate hatten ein höheres dielektrisches Inkrement als die verschiedenen Standardpräparate des Handels. Alle isoionischen Lösungen von Zeinpräparaten zeigten gleiches Verhalten der dielektrischen Dispersion. Dieses Verhalten stimmte nicht mit dem sich aus anderen molekularkinetischen Untersuchungen ergebenden überein. Ausmaß und Form von Sedimentation, Viskosität und Strömungsdoppelbrechung der Laboratoriums- und der Standardpräparate waren verschieden. Die Ergebnisse passen am besten auf eine Molekelform mit dem Asymmetrieverhältnis 9 : 1, wobei starke Solvatation angenommen wird. Zu eingehenderen Untersuchungen waren die Präparate zu heterogen. Dielektrisches Inkrement und dielektrische Dispersion verändern sich merklich mit der Bindung von Säuren und Basen. Andere molekularkinetische Methoden scheinen anzuzeigen, daß dies nicht auf eine Veränderung von Ausmaß oder Form der Molekel zurückzuführen ist. Änderungen der Ladungsverteilung, gemessen an den Kurven der gebundenen Säuren und Basen als Funktion vom p_H, sind in qualitativer Übereinstimmung mit den gemessenen dielektrischen Inkrementen.
Rauen (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F.-Boston, Mass., **Eine physikalisch-chemische Untersuchung von Zein in wäßrigen Lösungen von Reinigungsmitteln.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 175, 1949).

Physikalisch-chemische Untersuchungen von Zein und anderen Prolaminen müssen entweder in Lösungen von hohem p_H oder von höherprozentigem Alkohol vorgenommen werden. Seifenähnliche anionische Substanzen (Dodecylsulfosäure, Dodecyl-benzyl-sulfosäure, Aerosole u. a.) besitzen dispergierende Wirkung auf Zein und die Elektrophorese solcher Zeinlösungen in neutralem, wäßrigem Milieu erschien möglich. Es wurde gefunden, daß die Bindung zwischen Zein und einem Vertreter dieser Stoffklasse sehr fest ist und ohne bemerkenswerte Veränderung von Größe oder Gestalt der Zeinmolekel erfolgt, obgleich eine Aufspaltung in etwa halbe Molekelteile nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Das Verhältnis von Lösungsvermittler zu Protein entspricht beim Löslichkeitsminimum etwa 140 Mol pro 10^5 g Protein, beim Sättigungspunkt der Größenordnung 300 bis 600. An solchen Zeinlösungen werden Viskositäts-, Strömungsdoppelbrechungs-, Elektrophorese- und Sedimentationsuntersuchungen in der Ultrazentrifuge vorgenommen. Sie ergeben, daß Zein molekulardispers gelöst ist und die Molekelgestalt nicht verändert wird. Rauen (Frankfurt a. M.)

Arisz, W. H.-Utrecht, **Beitrag zu einer Theorie über die Absorption von Salzen durch die Pflanze und ihren Transport in Parenchymgeweben.** (Proc. Ned. Akad. Wetensch. **48**, 420, ersch. 1945).

Es wird die Ansicht vertreten, daß in der peripheren Lage des Protoplasmas befindliche Ionen durch dessen Stoffe gebunden werden und in einem Adsorptionsgleichgewicht mit dem umgebenden Medium stehen. Wenn die Ionen im Mesoplasma lokal angehäuft werden, resultiert ein Ionentransport unter Anziehen weiterer Ionen aus dem Medium, dessen Stärkegrad jenes Gleichgewicht bestimmt. Die plasmatische Ionenbewegung als submikroskopischer Vorgang wird mikroskopisch durch Plasmaströmung sichtbar, wie durch Parallelismus an Transportversuchen mit Wuchsstoffen gezeigt wird. Das Fortrücken von Ionen vom Mesoplasma kann bedingt sein durch ihre Verwendung bei der Synthese neuer Verbindungen im Plasma oder durch Ionensekretion in die Vakuole oder nach außen. Die Ionenspeicherung in Pflanzenzellen, und zwar in Zellwand, Mesoplasma oder Vakuom, kann durch viele Vorgänge hervorgerufen werden und hängt wahrscheinlich von Gesetzmäßigkeiten des Donnangleichgewichts und der T. Teorellschen Diffusionserscheinungen ab. Die Ionenspeicherung in der Vakuole wird als aktive „Sekretion" aus dem anstoßenden Plasma infolge Impermiabilität des Tonoplasten für die betr. Ionen betrachtet.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A., K. Mühlethaler und R. W. G. Wykoff-Zürich, **Mikrofibrillenbau der pflanzlichen Zellwände.** (Experentia **4**, 375, 1948).

Sowohl die zum Flächenwachstum befähigten Primärwände, als auch die durch Apposition gebildeten Sekundärwände werden in Bestätigung früherer indirekter Befunde nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen aus Mikrofibrillen von 250—300 Å Durchmesser aufgebaut. In der Sekundärwand sind sie parallelisiert, in der Primärwand um eine Hauptrichtung gestreut und durchweben einander, so daß also die Primärwand während der Bildung von Cytoplasma durchtränkt ist, nicht aber sich an der Oberfläche des Protoplasten bildet.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W.-Philadelphia, **Eine Anästhesie-Theorie begründet auf Protoplasma-Verhalten.** (Anesthesiology **2**, 300, 1941).

Die Strömungsbewegung von Plasmodien (Physarum polycephalum) wird plötzlich durch

CO_2, Cyclopropan und Chloroform, weniger durch Azeton, sehr wenig durch Äthyläther, nicht mehr durch Äthylen und N_2O gehemmt (als Narkosewirkung gedeutet); der Strömungsstillstand ist thixotroper Natur und auf plötzliche reversible Verankerung von Fadenmolekeln im Protoplasma zurückzuführen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Arisz, W. H.-Utrecht, **Aufnahme und Transport von Cl durch Parenchymgewebe der Blätter von Vallisneria spiralis I—III.** (Proc. Ned. Akad. Wetensch. **50**, 1019 u. 1235, 1947; **51**, 25, 1948).

I. Die Aufnahme von Cl aus balanzierten Lösungen mit KCl und $CaSO_4$ hängt von der Anwesenheit von O_2, aber auch vom Belichten (dieser Einfluß nicht indirekt durch Produkte der Photosynthese), der C_H des Mediums, der Temperatur und der Vorbehandlung der Blätter ab. In Gang gesetzt wird die aktive Aufnahme durch die Wundstimulation beim Abschneiden der Blätter. Die Speicherung der Salze in der Vakuole wird mit der Zunahme des osmotischen Wertes bewiesen. Exosmose bleibt bei unbeschädigten Geweben aus.

II. Wie die Cl-Aufnahme durch die Berührungszone gegen das Medium hängt auch der Weitertransport stark vom Licht, von anwesendem O_2 und vom Wundreiz beim Ablösen der Blätter ab. Der Transport der Cl' wird erst stark gesteigert durch 1-tägige Vorbehandlung der Blätter mit aq. dest. Verdunkelung der Berührungszone und Belichten des übrigen Blattes führt in letzterem zu einer starken, ja die Speicherung in ersterer noch übersteigenden Anhäufung. Entgegen den Diffusionsgesetzen kann die Speicherung in einiger Entfernung vom Cl' enthaltenden Medium beträchtlicher als in der Berührungszone sein.

III. Die angenommene „vacuole secretion theory" nimmt für die nach der Permeation der Ionen im Mesoplasma erfolgende Speicherung einen besonderen Mechanismus an, der die Weiterführung der Ionen in die Vakuole besorgt. In dieser sind sie frei vorhanden und rufen einen beträchtlichen Anstieg des osmotischen Wertes hervor. Die durch Wundreiz hervorgerufene Ionenbewegung wird als Hinweis auf die Tätigkeit des Plasmas beim Transport genommen. Eine Verknüpfung mit mikroskopisch sichtbarer Plasmaströmung erfolgt nicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W. und H. L. Pollack-Philadelphia, **Eine kolloide Deutung biologischer Reizung und Erschöpfung.** (J. Colloid Sci. **4**, 19, 1949).

Der beträchtliche Fluiditätsunterschied von Plasmodien (Physarum polycephalum) während normaler Funktion läßt sich steigern durch Xanthine und Opiate, hemmen durch narkotisierende Drogen und gelbildende Mittel. Daraus wird die Annahme abgeleitet, daß verstärkte Aktivität mit Solbildung, Narkose mit Gelbildung infolge Aggregation der verflochtenen Fadenmolekeln des Protoplasmas verbunden ist; ihre extreme Lockerung oder Verengerung muß letal wirken. (Von den Verff. noch erweitert unter Berücksichtigung auch chemischer Gesichtspunkte als „Toxität und Molekularstruktur von Xanthinen und Barbituraten" in: Arch. des Sci. **2**, 9, 1949).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W.-Philadelphia, **Toxizität und chemische Merkmale von Ionen.** (Science **110**, 193, 1949).

Gegenüber Einwürfen werden gewichtige Bestätigungen der eigenen Ansichten dafür angeführt, daß die CO_2-Molekel als solche in die Zellen eindringt und ihre Reizbarkeit aufhebt, und daß die freien Metallionen entscheidend wirksam sind für die Toxizität ihrer Salze in Lösung. Eine Hauptübersicht aller bisherigen Versuche der nach dem Strömungsstillstande der Plasmodien von Physarum beurteilten Toxizität ergibt:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ = Cs^+$$
$$Ca^{++} < Mg^{++} < Sr^{++} < Ba^{++}$$
$$La^{+++} < Pb^{++} < Au^{+++} < Ag^+ < Th^{++++}.$$

Diese Reihenfolge steht im allgemeinen in direkter Proportionalität zu Ionenfolgen nach Atomgewicht, Valenz, elektrischer Ladung, Oberflächenaktivität, Adsorption, Ionendurchmesser, Hydratation, Ionenbeweglichkeit und (bei Schwermetallionen) Elektronegativität. Gewisse auffallende Abweichungen werden durch weitere Besonderheiten der betr. Ionen erklärt. Die Reihenfolge der Giftwirkung der Ionen entspricht also ungefähr derselben auf die kolloid-physikalischen Eigenschaften, wobei einzelne der letzteren von besonderer Bedeutung zu sein scheinen, so bei Leichtmetallionen Hydratation und Ionenbeweglichkeit, bei Schwermetallionen die Elektronegativität.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Formgestaltung im sublichtmikroskopischen Gebiet.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **59**, 5, 1949).

Leitende Bauprinzipien sind hier nach elektronenmikroskopischen Ergebnissen: retikulare Texturen, Geflechte, gezwirnte Fäden, Porenfelder, Fibrillarpakete, Schichtpakete, Stauchungen usw. Am Vanadinpentoxydgel wird ein dichtes Gerüst 100 Å dicker Fäden, an Zellulosefilmen auf einer Nährlösung mit Kultur von Bact. xylinum, das die Glukose extrazellulär zu Zellulose polymerisiert, ein amorpher Schleim aus 200—300 Å dicken Fäden, an Sekundärwänden (Baumwolle) Schichten von 800 solcher in guter Parallelisierung, bei Verholzung zwischen diesen zugfesten Stäben das Lignin als druckfestes Füllmaterial, an primären Zellwänden eine um die Hauptrichtung streuende Fadentextur (Folientextur der Flachsfaser, Röhrentextur der Meristemzellen), an Tüpfeln die siebartige Durchlöcherung der Platte umgebende, tangential gestellte Mikrofibrillen, an Wänden mit Flächenwachstum eine lokale Auflockerung des Gels im Fibrillengeflecht (aus dem Fehlen von Hinweisen auf Aggregation und auf Tordierung der Mikrofibrillen wird gefolgert, daß die Gitterkräfte an ihren Oberflächen abgesättigt sind), an Granae von Chloroplasten eine Schichtentextur aus 200 Å dicken Lagen (vermutet nicht ein Lipoid, sondern das Chromoproteid Chloroplastin) gefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Raub, E. und W. Plate **Das Verhalten von gepreßten Silberpulvern beim Sintern.** (Metalloberfl. **3**, 171, 1949).

An Proben verschieden gearteten Silberpulvers (großoberflächig durch Elektrolyse und Reduktion, kompakt durch Feilung und Schmelzen großoberflächigen Pulvers) werden die Gesetzmäßigkeiten des Sinterns durch dilatometrische Messung der linearen Ausdehnung nachgeprüft, die am größten in der Preßrichtung ist. Bei gleicher Vorbehandlung

verhielten sich die mit 7000 kg/cm² vorgepreßten Pulver ganz verschieden. Großoberflächige Pulver zeigten bei ca. 300°, kompaktere Pulver bei höherer Temperatur einen sprunghaften Anstieg der Ausdehnung. Bei kugeligem Pulver unterbleibt er ganz. Diese Dichteänderungen werden auf die Entbindung von Gasen in Verbindung mit einem deren Entweichen verhindernden Verschweißen der Teilchen zurückgeführt. Bei geringeren Vorpreßdrucken stellt man eine Kontraktion mit steigender Temperatur und keinen Ausdehnungssprung fest. Dieser wird erst bei Preßdrücken oberhalb von etwa 5000 kg/cm² beobachtet. Der spezifische Widerstand nimmt beim Sintern vorgepreßter Pulver den gleichen Verlauf wie bei anderen Metallen. — Hiernach sind also Abweichungen im Verhalten des Silbers gegenüber anderen Metallen nur in quantitativer Hinsicht festzustellen. Gefügebilder von elektrolytisch hergestelltem, gepreßtem und gesintertem Silberpulver geben zu erkennen, daß bei etwa 230° bis 600° eine Rekristallisation, bei 650° ein Kornwachstum einsetzt. Zusätze geringer Mengen von Zn, Sn und Cd unterdrücken den Ausdehnungsprung beim elektrolytisch hergestellten Pulver, was auf eine Bindung des entbundenen Sauerstoffs zurückgeführt wird, während sich reduzierte Pulver in der Art nicht beeinflussen lassen.
Peters (Hagen)

Hoehne, E., **Das Verhalten gepasteter Bleisammler während und nach längerer Nichtbenutzung.** (Arch. Metallk. **3**, 185, 1949).

Verf. gibt einen Überblick über das Verhalten von Elektrokarren-Versuchszellen 289 • 181 • 4 mm während und nach längerer Nichtbenutzung.

Untersucht werden die Säuredichte, die Gewichtszunahme der Elektroden, die Verteilung des Bleisulfats, die Gitterkorrosion, die Rahmenkorrosion, Kapazitätsänderungen, das Sintern der Masse, das Wachsen der Platten, die sog. Dispergierung der positiven Masse während einer Ruhezeit bis zu 400 Tagen, der Spannungsverlauf während der ersten Ladung nach 400-tägiger Ruhezeit, sowie Spannungslage, Kapazität, Schlammabsonderung, das Wachsen der Positiven während der Benutzung nach einer Ruhezeit bis zu 400 Tagen. Aus allem ergibt sich erwartungsgemäß, daß die Güte der Sammler mit der Dauer der Ruhezeit nachläßt, wenn auch die Kapazität der Positiven wächst. Ladung und Entladung in regelmäßigen Abständen während der Ruhezeit erweisen sich als vorteilhaft. Abschließend wird zum Vergleich mit den Versuchen ein Beispiel aus der Praxis gegeben.
Peters (Hagen)

Ketterl, H., **Die Oberflächenrostung, eine neue Vorbehandlung von Eisenoberflächen zum Lackkieren.** (Metalloberfl. **3**, 72, 1949).

Da Lackschichten auf glatten Oberflächen schlecht haften, werden die Oberflächen in vielen Fällen zur Erlangung der Haftfestigkeit besonders vorbehandelt: z. B. mechanisch durch Sandstrahlen oder chemisch durch Beizen aufgerauht oder durch chemische Verfahren mit einer besonderen Haftschicht in Form von Oxyd- oder Salzschichten überzogen. Die Anwendung solcher Zwischenschichten bietet verarbeitungstechnische Vorteile, z. B. hinsichtlich der Aushärtbarkeit und Porenfreiheit des Lacküberzuges. Das Optimum der Wirksamkeit liegt bei mikrokristallinen Schichten. Diese stellen eine elastisch bindende Zwischenschicht dar, wie sie z. B. durch Phosphatieren erreicht werden. Als elastische Zwischenschicht kommen auch Rostschichten auf Eisen in Frage, denn es ist bekannt, daß natürliche, abgebürstete Rostschichten eine sehr gute Haftgrundlage abgeben. — Wenn man nun das Eisen in geeigneter Weise beizt, spült und dann an der Luft oder in strömender feuchter Luft der Oberflächenrostung aussetzt, erhält man eine dünne Oxydschicht, die nach einem zweckentsprechenden Trockenvorgang, z. B. durch Infrarot- oder induktive Heizung, einen geeigneten Untergrund für festhaftende Lackschichten abgibt, indem sie dem Schutzüberzug eine haltfeste Verbindung vermittelt und in der Haftzone eine vorteilhafte Elastizität bewahrt. Die auf diese Rostschichten aufgebrachten Lacke zeichnen sich durch Haftfestigkeit und Geschlossenheit aus und sind hinsichtlich Verformbarkeit vielen anderen Lackschichten überlegen.
Peters (Hagen)

Engelhardt, W. und R. Neuf **Die Entwicklung eines Gerätes zum elektrolytischen Polieren (Glänzen) von metallographischen Schliffen im Industrielaboratorium.** (Arch. Metallk. **3**, 180, 1949).

Verff. beschreiben ein einfaches Gerät zum elektrolytischen Polieren von metallographischen Schliffen, das sich zum Gebrauch in Industrielaboratorien eignet und durch leichte Handhabung auszeichnet. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit, der Probenanordnung, des Vorschliffs sowie der Glanzzeit auf das elektrolytische Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen wird untersucht und Beispiele in Tabellen und Abbildungen angeführt. Für die Elektrolytzusammensetzung und die Durchführung des Glänzens werden Vorschriften gegeben.
Peters (Hagen)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Smekal, A.-Graz, **Über die Natur der glasbildenden Stoffe.** (Glastechn. Ber. **22**, 278, 1949).

Der Verf. gibt einen ausgezeichneten Überblick über die Grundlagen zum Verständnis des glasigen Zustandes der Materie. Im glasig-amorphen Zustand ist eine unregelmäßige Molekelanordnung fixiert, die so stabil ist, daß zur Überführung in den stabileren Kristallzustand eine endliche Energiezufuhr erforderlich ist. Voraussetzung für die Existenz eines solchen Zustandes ist eine geeignete Mischung von gerichteten und ungerichteten Anteilen chemischer Bindekräfte. Die meisten Gläser zeigen einen hochpolymeren Aufbau (drei- oder zweidimensionale Vernetzung, eindimensionale Kette, „Insel"-Gläser). Bei grober Ähnlichkeit der Polymerstrukturen im kristallisierten und glasigen Zustand bestehen doch wesentliche Unterschiede, die eine Übertragung der Ergebnisse der Kristallchemie auf die Glaszustände nicht ohne weiteres gestatten. Grundsätzlich ist die Herstellung des glasigen Zustandes nicht nur aus der Flüssigkeit sondern auch aus dem Dampf oder aus der Lösung möglich.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Schwarz, R.-Aachen, **Silikone und ihre Beziehungen zu den anorganischen Silikatgläsern.** (Glastechn. Ber. **22**, 289, 1949).

Silikonöle und Silikonharze lassen sich gemeinsam mit den Silikatgläsern einer von W. Hückel für „Glas" gegebenen Definition unterordnen: „Ein Glas ist ein amorph-isotroper Körper mit hoher innerer Reibung und großer Verschiebungselastizi-

tät." Die Bautypen beider Stoffgruppen sind ähnlich und werden vom Tetraeder mit einem Si-Atom im Mittelpunkt und von der Si-O-Si-O-Bindung über eine gemeinsame Tetraederecke beherrscht. Bei den Silikonen sind ein oder zwei der vier O-Atome der Silikatstruktur durch Alkyle ersetzt, so daß die Starrheit nicht die gleiche wie die der Silikate ist. Der glasartige Zustand der Silikone kann auf die gleiche Ursache wie der der Silikate zurückgeführt werden, ein verzweigtes und vernetztes Gerüst, durch das die Kristallisation gehemmt wird. Es wäre wichtig festzustellen, ob bei den Silikonölen auch ein Transformationsgebiet für den Übergang in den glasigen Zustand besteht. Die Viskositätseigenschaften der Silikonöle folgen aus der Konstitution. Da Wasserstoffbrücken fehlen, die zu einer Assoziation führen, ist der Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurve flach. Die Silikone sind für das Silikatglas wertvolle Ergänzungswerkstoffe: Imprägnierung von Glasfasergeweben, Verkittung optischer Systeme, wasserabstoßende Oberflächen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

e) Färberei

Müller, J.-Krefeld, **Über das Färben von Perlonseide und Perlonfaser mit Küpenfarbstoffen.** (Melliand Textilber. **30**, 106, 147 und 199 1949).

Die durch Polykondensation oder durch Polymerisation erhältlichen Polyamide bzw. die Polyamidfasern (Nylon, Perlon L) sind durch Säureamidgruppen gekennzeichnet und dadurch zu synthetischen Verwandten der Wolle und der Seide geworden. Ihr färberisches Verhalten muß daher demjenigen der natürlichen Polyamidfasern ähnlich sein. In der Tat werden die Säurefarbstoffe von den synthetischen Polyamidfasern ausgezeichnet aufgenommen. Trotzdem nehmen aber diese Fasern eine Sonderstellung ein, was durch Beispiele belegt wird. — Die Küpenfarbstoffe werden, nach den vorliegenden neueren Versuchen, für Polyamidfasern in Zukunft von Bedeutung sein. Wesentlich war die Feststellung, daß eine Erhöhung der Temperatur von starkem Einfluß ist auf die Aufnahme der Leukofarbstoffe. Die Versuche wurden sowohl mit Perlonseide (endloser Faden), als auch mit Perlonfaser (zerschnittene und wieder versponnene Perlonseide, vergleichbar mit Stapelfaser, Zellwolle) ausgeführt. Perlonseide stellt stets höhere Anforderungen beim Färben als -faser. Perlonseide verlangt eine höhere Färbetemperatur (80—90°). Wurde sie vorher unter Druck gedämpft, so genügen 60°. Für die Oxydation der Leukofärbung ist der Luftsauerstoff unzureichend. Sie erfolgt durch Perborat oder Percarbonat. In zahlreichen Abschnitten wird ein umfangreiches Bild der Untersuchungen gegeben. — Es konnte auch gezeigt werden, daß für die milderen Färbebedingungen der Perlonfaser (niedrigere Temperatur) ihre Kräuselung mit Hilfe von Säure bestimmend ist. Die Kräuselung der Polyamidfasern kann bekanntlich auf mancherlei Art erzielt werden. Meistens führt sie, und wohl auch das Dämpfen der Perlonfaser unter Druck, zu einer Quellung. Diese Strukturänderung, d. h. die Auflockerung der Dichte der axialen Packung der Fadenmolekeln der linearen Polyamide dürfte wohl die leichtere Aufnahme der Leukofarbstoffe durch die gekräuselte Perlonfaser und durch die gedämpfte Perlonseide erklärlich machen. K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

Kling, W.-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorganges. VII. Über den Zustand von Waschmitteln in wäßrigen Lösungen und seine Bedeutung für die Waschwirkung.** (Melliand Textilber. **30**, 412, 1949).

Es wird über neue deutsche und amerikanische Arbeiten berichtet, die unser Wissen über den Zustand von wäßrigen Lösungen sowie über die Bildung, den Aufbau und die Funktion von Waschmittelmizellen in derartigen Lösungen wesentlich erweitern; zusätzlich wird der Vorgang der Solubilisation behandelt. Das praktische Waschen erfolgt allerdings im allgemeinen mit Konzentrationen, bei denen noch Einzelmoleküle bzw. -ionen des Waschmittels oder höchstens Vormizellen vorhanden sind. Dies deckt sich mit neueren Untersuchungen, nach denen als Träger der Waschwirkung das Waschmittel-Einzelion anzusehen ist (W. C. Preston, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 84, 1948) und das Optimum der Waschwirkung etwa bei der kritischen Konzentration erreicht wird.

Geht man nun über die üblichen Konzentrationen hinaus, so setzt auch in Waschmittellösungen oberhalb der kritischen Konzentration c die Bildung von Mizellen ein, so wie dies durch die röntgenographischen Untersuchungen von K. Hess und seinen Schülern [K. Hess u. J. Guntermann, Ber. **70**, 1800 (1937); K. Hess, W. Philipoff u. H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939); H. Kiessig u. W. Philipoff, Naturwiss. **27**, 593 (1939); J. Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939); H. Kiessig, Kolloid-Z. **96**, 252 (1941); H. Kiessig, Kolloid-Z. **98**, 213 (1942); K. Hess, Fette u. Seifen, **49**, 81 (1942); K. Hess u. H. Kiessig, Ber. **81**, 327 (1948)] bewiesen und bezüglich des genaueren Aufbaues dieser Mizellen klargestellt worden ist. Neuerdings sind diese Befunde durch W. D. Harkins und seine Mitarbeiter [W. D. Harkins, R. W. Mattoon u. M. L. Corrin, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 220 (11946); W. D. Harkins, R. W. Mattoon u. M. L. Corrin, J. Colloid Sci. **1**, 105 (1946); W. D. Harkins, R. W. Mattoon u. R. Mittelmann, J. Chem. Phys. **15**, 763 (1947); R. W. Mattoon, R. S. Stearns u. W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **16**, 644 (1948)] bestätigt worden. Die heute als „Hess-Mizelle" bezeichnete Bildung von Agglomeraten bei Waschmitteln in Wasser ist ähnlich wie der zugehörige Waschmittelkristall aufgebaut; sie besteht ebenfalls aus Doppelschichten, in denen die Moleküle parallel gelagert sind, wobei die hydrophilen Enden nach außen gegen Wasserschichten weisen, die sich zwischen den Doppelschichten des Waschmittels befinden. Zugesetzte Kohlenwasserstoffe und ähnliche Stoffe werden durch Einbau in die Mizellen löslich gemacht oder solubilisiert, d. h. Benzin, Benzol, Aethylbenzol u. dgl. ergeben mit einer nicht zu verdünnten Waschmittellösung innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsbereiches völlig blanke Mischungen. Auch hier hat K. Hess und seine Schule röntgenographisch nachgewiesen, daß der Kohlenwasserstoff in die Mizelle eingebaut wird, und zwar in die Doppelschicht zwischen den hydrophoben Enden der Waschmittelmoleküle. Bei kettenförmigen Molekülen mit polarem Charakter, z. B. bei primären Alkoholen oder Aminen, findet offenbar eine direkte Einlagerung zwischen die einzelnen Waschmittelmoleküle statt, wobei sich die Dicke der Doppelschicht nicht ändert. Anders ist es dagegen, wenn „artfremde", annähernd kugelförmige Moleküle aufgenommen werden, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Tetraaethylblei; diese werden ebenfalls zwischen die

einzelnen Waschmittelmoleküle eingelagert, es erfolgt aber eine deutlich meßbare Aufweitung der Dicke der Doppelschicht auf ungefähr das Doppelte. Für die Mizellbildung sind van der Waalssche Anziehungskräfte und das Bestreben nach Verringerung der Grenzfläche zwischen gelöstem Waschmittel und Wasser verantwortlich zu machen; andererseits wirken Wärmebewegung und elektrostatische Abstoßungskräfte, insbesondere zwischen den ionisierten Enden der Waschmittelmoleküle, einer Mizellbildung mehr oder weniger energisch entgegen.

Die Erscheinung der Mizellbildung muß, da bei den üblichen Waschmitteln als Folge der besonderen Eigenschaften ihrer Moleküle — langgestreckte Gestalt und amphipathischer (d. i. polarer) Charakter — eine ausgesprochene Neigung zur Mizellbildung besteht, nach obigem für den Waschmittel- und Textilchemiker deshalb von Interesse sein, weil es wahrscheinlich ist, daß sich beim Waschprozeß Vorgänge abspielen, die der Solubilisation zumindest nahe verwandt sind und für den Abtransport des Schmutzes praktische Bedeutung haben, und weil angenommen werden kann, daß durch eine weitere Beschäftigung mit den Problemen der Mizellbildung Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen von Waschmitteln klar werden, die heute nur empirisch bekannt, aber noch nicht verständlich sind.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

g) Kautschukchemie

James, H. H. und E. Guth - Notre Dame, Ind., **Einfache Darstellung der Netzwerktheorie des Kautschuks, mit einer Diskussion der sonstigen Theorien.** (J. Polymer Sci. **4**, 153, 1949).

Die statistische Theorie der Netzwerke wird entwickelt unter den Voraussetzungen, daß 1. die innere Energie unabhängig von der Form des Materials ist, 2. jedes Segment des Netzwerkes eine Gaußsche Verteilung der Konfigurationen hat, 3. die sterischen Hinderungen die Entropie nur um ein additives Glied ändern. Die Rechnung liefert ohne weitere spezielle Annahmen die Zug-Spannungskurve. Es wird gezeigt, daß die häufig gemachte Annahme festgelegter Knotenpunkte nicht haltbar ist. Diese haben eine Brownsche Bewegung, die derjenigen jedes Teiles der sie verbindenden Segmente vergleichbar ist. Die Gleichung der Zug-Spannungskurve wird dadurch nicht beeinflußt. Die Wallsche Kautschuk-Theorie wird kritisiert. A. Münster (Mannheim)

Saunders, W. und L. R. G. Treloar, **Fließerscheinungen an Kautschuk.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **24**, 92, 1948).

In dem nach Piper und Scott geänderten Mooney-Plastometer mit bikonischem an Stelle eines zylindrischen Rotors wurden bei verschiedenen Temperaturen die Fließkurven von mastiziertem Naturkautschuk ermittelt. Für die Aktivierungsenergie des Fließens ergibt sich der Wert von durchschnittlich 8,1 kcal/Mol. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den von Eyring für langkettige Paraffine und von Flory für Polyester vom Molekulargewicht 200-10 000 gefundenen Werten dieser Aktivierungsenergie. Das empirische Fließgesetz nach Ostwald-de Waele konnte nur bei kleinsten Fließgeschwindigkeiten bestätigt werden. Bächle (Leverkusen)

Flory, P. J., N. Rabjohn u. M. C. Shaffer - Akron, Ohio, **Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk vom Vernetzungsgrad.** (J. Polymer Sci. **4**, 225, 1949).

Naturkautschuk und Buna-S-artiger Kunstgummi wurden mittels Disazodicarboxylaten bis zu verschiedenen Vernetzungsgraden vulkanisiert. Die elastischen Eigenschaften dieser Produkte sind ähnlich denen von Kautschukproben, die in üblicher Weise mit Schwefel vulkanisiert wurden. Die Zug-Spannungskurven weichen von den theoretischen in derselben Weise ab, wie es Gee bei Schwefelvulkanisaten gefunden hat. Die Rückziehkraft im Gleichgewicht bei 400% Dehnung wurde über einen Bereich der Vernetzungsgrade im Verhältnis 1:30, die Gleichgewichtsquellung im Bereich 1:80 gemessen. Die Größe der Rückziehkraft stimmt im größten Teil dieses Bereiches gut mit der statistischen Theorie überein. Die Bedeutung der Abweichungen wird diskutiert.

A. Münster (Mannheim)

Graffe, L., **B. G. 150, ein neues aktives Zinkoxyd.** (Rev. gén. Caoutchouc **25**, 448, 1948).

B. G. 150 ist ein in Kautschuk in niederen Dosierungen transparent verteilbares, hoch aktives Zinkoxyd, das auch in Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten große Festigkeitssteigerung bringt. Es stellt eine Weiterentwicklung der Type B. G. 125 dar, von dem es sich chemisch durch einen geringeren CO_2-Gehalt unterscheidet. Das Maximum der Festigkeit, welche höher sein soll als bei „Zinkoxyd aktiv", liegt bei einer Dosierung von 20—40 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk.

Bächle (Leverkusen)

Verghese, G. T., **Herstellung von hoch gereinigtem Hevea-Kautschuk.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **24**, 138, 1948).

Im Latex werden durch Ammoniumoleat die Eiweißstoffe von der Oberfläche der Latexteilchen verdrängt und mit dem Serum durch mehrfaches Aufrahmen entfernt. Durch Zusatz von n-Hexan mit Ammoniumoleat wird der Kautschuk zu einer 2 proz. Lösung gelöst, die Lösung zentrifugiert und daraus der Kautschuk mit Azeton gefällt. Das gefällte Produkt wird noch je 48 Stunden mit Alkohol und Azeton nachbehandelt. Die Reinigung erfolgt unter Ausschluß von Licht.

Bächle (Leverkusen)

Mellville, H. W., **Elastomere in chemischer Sicht.** (Chem. and Ind. **6**, 83, 1949).

Unter spezieller Berücksichtigung von Kautschuk werden die strukturellen Voraussetzungen für Hochelastizität genannt und die Methoden für die Strukturermittlung beschrieben, u. a. für die Bestimmung des Molekulargewichts, der Molekülgestalt, der Konfiguration und für den kristallinen Anteil.

Bächle (Leverkusen)

Heller, W. - Detroit und H. Oppenheimer - Chicago, **Vergleichende Untersuchungen über die Photo-Elastizität von Elastomeren und Plastomeren.** (J. Colloid Sci. **3**, 33, 1948).

In einer vorläufigen Veröffentlichung wird das unterschiedliche Verhalten der Doppelbrechung von elastischen und plastischen Stoffen beschrieben unter Gegenüberstellung von Polyäthylen, GR-S und vulkanisiertem Naturkautschuk. Die Elastomeren zeigen bevorzugt Spannungsanisotropie, die Plastomeren Kristallisations-Doppelbrechung. Im

Gegensatz zur Strukturanalyse hochmolekularer Stoffe durch Röntgen- oder Elektronenstrahlen erlaubt die Beobachtung der Doppelbrechung in besonders einfacher Weise die Verfolgung der laufenden Änderung der (Film-)Struktur.

Bächle (Leverkusen)

Kern, W., E. Jockusch und A. Wolfram-Ludwigshafen/Rh., **Über die Autoxydation des β-Chlorbutadiens und die Bildung eines Peroxyds.** (Makromol. Chem. **3**, 223, 1949).

2-Chlorbutadien-1,3 (Chloropren) nimmt schon bei niedrigen Temperaturen molekularen Sauerstoff auf. Das dabei entstehende Peroxyd ist harzartig, nicht flüchtig und in angereichertem Zustand sehr zersetzlich. Gewöhnliches Chloropren ist stets peroxydhaltig; der Gehalt kann am besten photometrisch mit Hilfe von Phenyl-β-naphthylamin bestimmt werden, das mit dem Peroxyd gefärbte Produkte ergibt. Die volumetrische Messung der Sauerstoffaufnahme des peroxydfreien Chloroprens ergibt das Vorliegen eines autokatalytischen, gleichförmig beschleunigten Vorgangs. Nicht alle Peroxyde wirken beschleunigend; z. B. wirkt Tetralinperoxyd stark, Benzoylperoxyd dagegen nicht. Im Dunkeln findet praktisch keine Sauerstoffaufnahme statt. Inhibierend wirken Antioxydantien wie Phenyl-β-naphthylamin, Thiodiphenylamin, Hydrochinon und Pyrogallol; ihre Wirkung wird bei Chloropren, das Autoxydationskatalysatoren, z. B. Chlorwasserstoff und Peroxyd, enthält nach einer Induktionsperiode durchbrochen, wobei jedoch Thiodiphenylamin weitaus am wirksamsten ist. Dies ist für die Polymerisation, die durch die Entstehung des Peroxyds stark beeinflußt wird, wichtig.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Salomon, G., B. B. S. T. Boonstra, S. van der Meer und A. I. Ultée-Delft, Holl., **Darstellung und Eigenschaften kautschukartiger Hochpolymerer. VI.** (J. Polymer Sci. **4**, 203, 1949).

Die Wirkung zahlreicher Inhibitoren und Beschleuniger auf die Blockpolymerisation von Isopren wird untersucht. Der bei weitem wirksamste Inhibitor ist bei Temperaturen von 100° Pikrinsäure, während Diazoaminobenzol sich bei diesen Temperaturen als wirksamster Beschleuniger erweist. In Gegenwart von Pikrinsäure werden zunächst nur Dimere gebildet; erst wenn die Ausbeute an Polymerisat 50% übersteigt, enthält es nennenswerte Menge höher polymerer Produkte. Aus dem Dimerengemisch werden 3 der 4 möglichen Isomeren mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode isoliert. Die gefundenen Mengenanteile der einzelnen Isomeren im Polymerisat lassen sich aus der Verteilung der π-Elektronen im Isopren ableiten. — Isopren hemmt die Polymerisation von 1,1-Dichloräthylen. Dabei zeigt sich, daß Mischpolymerisate entstehen, die weniger als den berechneten Anteil an der Dichloräthylen-Komponente enthalten.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Delattre, R.-Paris, **Studie über die Thermosensibilisation von Latex durch biochemischen Abbau mittels Desamulon N.** (Sci. Caoutchouc **26**, 421, 1949).

Lepetit und Hooreman beschrieben die Thermosensibilisation von Latex mittels entfettetem, vom Schwein stammenden Pankreaspulvers. (Rev. gén. Caoutchouc **25**, 3—5, 1948). Analog hierzu wurden Versuche mit einem industriell erzeugten Ferment, dem Desamulgon N (0,1—0,5% im Latex), angestellt, und der Einfluß der zur Digestion nötigen Zeit, der Konzentration des Fermentes, der Koagulationstemperatur, des Reifens in Gegenwart von Zinkoxyd, der Anwesenheit eines Antifermentes während oder aber auch nach der Digestion und der Vulkanisationsagenzien untersucht. Desamulon N kann als wirksames Enzym angesehen werden, wenn zur Digestion 5—10 Tage zur Verfügung stehen, so daß die Zeit zur Koagulation ziemlich kurz wird. Die besten Resultate werden bei Koagulationstemperaturen von 60° und darüber erhalten. Bei Gegenwart von Zinkoxyd sollte die Zeit der Lagerung 6—22 Std. betragen. Als günstigste Konzentration des Ferments wurde 0,2% ermittelt. Ein kleiner Prozentgehalt an Antienzym (Antiferment LC) verhindert den Abbau durch Desamulon N nicht. Bei größeren Mengen des Antienzyms werden die Koagulationszeiten entsprechend länger. Die Zugabe von Akzelerator-3RN oder anderen Mischungsbestandteilen beeinflussen die Thermosensibilisierung des abgebauten Latex nicht. Desamulon N kann nach den erzielten Resultaten als ein aussichtsreiches Abbauagenz für Latex auf biologischer Basis angesehen werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Burland, C. A., **Der Kautschuk bei mexikanischen Altertümern.** (Rev. gen. Caoutchouc **26**, 394, 1949).

I. Im J. Rubber Res. (Juni 1948) werden Mitteilungen über eigenartige Funde in einem tiefen See, der den Ureinwohnern, den Mayas, als heilig galt, gemacht. Man fand beim Ausbaggern des bei Chichen Itza, Yucatan, gelegenen Sees im Schlamm kleine Figuren aus Kautschuk, die mit Kopal-Weihrauchkugeln verknüpft sind (versch. Abbildungen), Weihrauchkugeln, bei denen ein Kautschukkern von Kopal umkleidet ist (Abb.) und grobe Holzfiguren, die in Kautschuk getaucht worden waren (Abb.). Genauere Untersuchungen ergaben, daß die Gegenstände aus der praecolumbianischen Zeit stammen und mindestens 700 Jahre alt sein müssen. Über den Zustand des Kautschuks wird leider nichts gesagt.

II. Nach verschiedenen Zitaten von Zeitgenossen der spanischen Invasion Mexikos gehörten kautschukähnliche Stoffe „ollin" „ulli" oder „meulli" genannt, zu bei Gottesdiensten gebrauchten Gegenständen, aber auch die Verwendung zum Ballspiel sowie zur Heilung von Krankheiten wird erwähnt. Aus Zeichnungen der vorspanischen Kultur der Azteken (V. bis VII. Jahrhundert) läßt sich das Bekanntsein von Bällen aus Kautschuk erkennen; doch der Berichterstatter des XVI. Jahrhunderts nimmt an, daß es sich wohl um aus der Region der Mayas importierten, wilden Baumgummi handelt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Hauser, E. A. und D. S. Le Beau-Massachusetts, **„Auflicht-Ultra-Mikroskopie der Kautschukvulkanisation".** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 2, 1949).

Es werden verschiedene Naturkautschuk-Mischungen im allerersten Stadium der Vulkanisation untersucht, in welchem der Kautschuk noch in Benzin löslich bleibt. Diese Lösungen werden viskosimetriert, außerdem werden die Lösungen selbst ultramikroskopisch betrachtet, sowie deren Lichtdurchlässigkeit für verschiedene Spektralbereiche gemessen. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Anwendung eines Präparationsverfahrens für mikroskopische Auflichtbetrachtung (Ultropak), über welches die Verfasser selbst im Bd. **110**, Heft 2, der Kolloid-Zeitschrift ein Sammelreferat mit Abbildungen brachten. Es handelt sich um Prä-

parate, bei welchen aus den zu untersuchenden Lösungen ein mehr oder weniger stark verzweigtes Netzwerk mikroskopisch feiner Kautschuk-Fäden entsteht, welches in Abbildungen gezeigt wird. Diese feinsten Netzgebilde dienen den Verfassern als Bilder zum Studium der morphologischen Struktur. Die Verfasser ziehen aus ihren ultramikroskopischen Betrachtungen den gleichen Schluß, der auch sehr demonstrativ aus den Viskositätsmessungen hervorgeht, daß zu Beginn der Vulkanisationszeit zunächst ein schwacher Abbau der Kautschuk-Moleküle stattfindet, und sich erst daran anschließend die einsetzende Vulkanisation in Viskositätserhöhungen einerseits, in stärker vernetzten Mikropräparaten andererseits bemerkbar macht. Der anfänglich erfolgende Abbau macht sich vornehmlich bei Vulkanisation in gelöstem Zustand, dagegen fast gar nicht bei Vulkanisation in der Presse bemerkbar. Die Autoren kommen zu dem Resultat, daß die morphologischen Veränderungen durch die Vulkanisation stets die gleichen bleiben, ob die Vulkanisation durch naszierenden Schwefel oder durch solchen in Verbindung mit einem Aktivator oder Beschleuniger verursacht wird, und zwar sowohl bei Zimmertemperatur wie auch bei höheren Temperaturen. Die morphologischen Strukturen, welche durch Schwefel-Vulkanisation bewirkt sind, erscheinen den Autoren identisch mit jenen anderer hochmolekular-linear-Polymerisate, welche keiner Vulkanisation unterlagen, weshalb es in diesem Zusammenhang nicht möglich ist, zwischen einer Vernetzung über Schwefelbrücken und einer solchen über andere Sekundär-Kräfte zwischen den Kettengliedern zu unterscheiden.

J. Kruse (Hamburg-Othmarschen)

Willson, E. A., J. R. Miller und E. H. Rowe-Breksville, **Adsorptionsflächen bei der Seifentitration von Latex zur Messung der Teilchengröße.** (J. Phys. Colloid Chem. **53**, 357, 1949).

Durch Subtraktion der in Lösung verbliebenen Seife von der im ganzen verwendeten Seife erhält man die Menge der auf den Latexpartikelchen adsorbierten Seife. Wenn man davon ausgeht, daß diese adsorbierte Seife dem Inhalt eines Einheitsvolumens der Latexpartikelchen proportional ist, kann man, vorausgesetzt, daß die durchschnittlichen, von den Seifenmolekülen eingenommenen Adsorptionsflächen bekannt sind, den durchschnittlichen Durchmesser der Latexteilchen aus der adsorbierten Seifenmenge errechnen. Zu den Adsorptionsmessungen wurden Mischpolymerisate von Butadien-Styrol (im Verhältnis 60 zu 40) verwendet. Durch successives Impfen wurden eine Reihe Latices hergestellt mit einem relativen durchschnittlichen Durchmesser von $1{,}5^1/_3$, $5^2/_3$, 5 u. $5^4/_3$. Durch Seifentitration und Elektronenmikroskopmessungen konnte die Adsorptionsfläche eines Oleatmoleküls mit 47, die eines Myristatmoleküls mit 59 Å² ermittelt werden. Bei Latices mit kleiner Teilchengröße ergaben die Vergleiche, daß die durch Elektronenmikroskopauszählung ermittelten, durchschnittlichen Durchmesser der Teilchen viel zu groß waren. Eine Erklärung hierfür könnte die mögliche Vereinigung einiger der plastischen Partikelchen sein, die bei der Verdünnung des Latex bei der Zubereitung der Untersuchungsmuster eintritt. Ein Charakteristikum von durch Impfen erzeugten Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten ist eine durch Bildung von Querverbindungen zwischen den polymeren Ketten verursachte Verstärkung des Geliérens. Diese Querverbindungen verstärken sich bei jedem weiteren Impfen und lassen die Latexpartikelchen erheblich zähe werden. Obgleich beim Verdünnen zweifelsohne Flokulation bei den Latices mit großen Teilchen eintritt, können durch die Untersuchungen im Elektronenmikroskop keine Vereinigungen von Teilchen festgestellt werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben

Terres, E.-Karlsruhe. **Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln.** (Vortrag, Hauptversammlung Deutsch. Chemiker, Hannover, Sept. 1948). (Chem.-Ing.-Technik **21**, 209, 1949).

Das Hauptziel der Extraktion, die Raffinat-Kohlenwasserstoffe möglichst frei von Extrakt-Bestandteilen und den Extrakt möglichst konzentriert und frei von Raffinatbestandteilen zu erhalten, erreicht man gewöhnlich nicht in mehrstufiger isothermer Gegenstromextraktion, sondern man muß gleichzeitig mit Temperaturgradient arbeiten, d. h. auf der Raffinat-Ausflußseite hat man die höchste Temperatur, die möglichst nahe an der Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit des reinen Lösungsmittels mit dem Raffinat in Gegenwart des dazugehörigen Extrakts in der letzten Extraktionsstufe liegt, und auf der Extraktseite hat man die tiefste Temperatur; je tiefer diese Temperatur ist, um so selektiver ist das Lösungsmittel. Die Auswertung von Versuchsergebnissen bei mehrstufiger, isothermer Gegenstromextraktion wies den Verfasser einen anderen Weg. Die graphische Auftragung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem einer gemeinsamen additiven Eigenschaft von zusammengehörigem Raffinat und Extrakt in jeder Stufe ergab für die gesamte Gegenstromextraktion eine gerade Linie. Die Weiterverfolgung dieser Feststellung bei ein und demselben Ausgangsöl und demselben Lösungsmittel bei verschiedenen, isothermen Extraktionstemperaturen sowie mit anderen selektiven Lösungsmitteln ergab in allen Fällen wieder gerade Linien, aber noch mehr, die geradlinigen Verlängerungen dieser Linien schnitten sich für ein Ausgangsöl in einem gemeinsamen Schnittpunkt; alle Lösungsmittel führen zu demselben Endraffinat, nämlich dem des Schnittpunktes, wenn es möglich wäre, ihn bei isothermer Gegenstromextraktion experimentell zu erreichen. Die Extraktion mit Temperaturgradient ergibt keine geraden Linien, sondern Kurven, die sich quer über die isothermen Linien erstrecken. Man sieht, daß die tiefere Temperatur auf der Extraktseite zu wesentlich dichteren Extrakten, die höchsten Temperaturen auf der Raffinatseite zu besseren Raffinaten führen. Es werden ins einzelne gehende Angaben über die Ölzerlegung nach dem obigen Strahlendiagramm, über die Differentialkurve für die Extraktausbeute und die Zahl der Extraktionsstufen und den Einfluß der Lösungsmittelmenge gemacht.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage

Houston, E. C., V. J. Jones, R. L. Powell, **Elektrische Entwässerung von Phosphatschlickern.** (Mining Engng. **1**, Transactions **184**, 365, 1949).

Tennessee-Phosphatschlicker mit einem Wassergehalt von 87,5% und Teilchengröße von weniger

als 10 μ können elektrophoretisch bis auf 50 bis 55% entwässert werden. Die kontinuierlich arbeitende Apparatur besteht aus einer rotierenden Trommel mit Gußeisenelektrode. Über technische Einzelheiten des Betriebes, der Teilchengrößenverteilung, der Wirkung von Zusätzen, der Schlickerkonzentration, der Stromdichte und des Anodenmaterials werden nähere Angaben gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dahlstom, D. A., **Verwendung und Leistungsfähigkeit von Fliehkraftabscheidern für Kohle und Abfallschlämme.** (Mining Engng. **1**, Transactions **184**, 331, 1949).

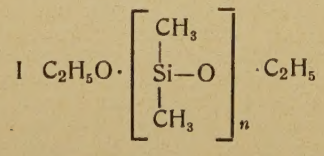
Versuche haben gezeigt, daß für die Trennung fest-flüssig bis herab zu einer Größe der festen Phase von 9—10 μ die Verwendung von Fliehkraftabscheidern erfolgreich ist. Ihre Verwendung bei der Sichtung von Kohleschlämmen bietet nicht nur die Möglichkeit zu deren nutzbringender Aufarbeitung, sondern gleichzeitig auch der Abwasserreinigung. Der Aufsatz bringt Einzelheiten der Apparatur, der Arbeitsweise, Arbeitsbedingungen und der Wirtschaftlichkeit.

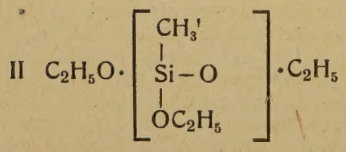
E. Gruner (Mettlach/Saar)

q) Kunststoffe

Fletcher, H. I. und M. I. Hunter, **Polymere Organosiliciumverbindungen. V. und VI. Lineare Dimethyl- und Aethoxy-methyl-siloxane mit Aethoxy-Endgruppen.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2918, 2922, 1949).

Durch Hydrolyse von Diäthoxydimethylsilan mit wechselnden Wassermengen werden polymerhomologe Gemische der allgemeinen Formel (I):





erhalten. Eine Reihe von Eigenschaften der einzelnen Polymeren wird in Tabellenform gebracht. Die Eigenschaften, insbesondere die aus den Molekularrefraktionen abgeleiteten Daten, bestätigen die oben angegebene Konstitution. In geringen Mengen bilden sich cyclische Dimethylsiloxane niederen Polymerisationsgrades.

In entsprechender Weise entstehen bei der Hydrolyse von Triäthoxymethylsilan Gemische der Formel (II);
die ebenfalls näher charakterisiert werden.

Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

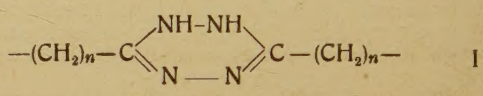
Mark, H. - Brooklyn, N. Y., **Neuere Entwicklungen der Hochpolymeren-Chemie.** (Chem. Eng. News, **27**, 138, 1949).

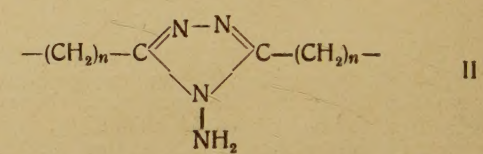
Es werden die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Moleküle hochmolekularer Verbindungen und ihren physikalischen Eigenschaften, wie Elastizität, Weichheit, Steifigkeit, Zähigkeit und Biegsamkeit, speziell auch in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeigt. Mittels dieser Zusammenhänge werden die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Polymerer erklärt und am Beispiel des Polystyrols und seiner Derivate demonstriert, wie man die Wärmebeständigkeit systematisch erhöhen kann und welche Strukturprobleme im einzelnen zu lösen sind, um die Kältefestigkeit von Kautschuk zu steigern.

O. Bächle (Leverkusen)

Macura, K. und Th. Lieser, **Künstliche organische Hochpolymere IV. Neue lineare Hochpolymere mit Superpolyamid-Eigenschaften.** (Liebigs Ann. Chem. **564**, 64, 1949).

Durch Umsetzung von Diimino-dicarbonsäureestern oder von Dicarbonsäure-dinitrilen mit Hydrazin oder Hydrazinhydrat bei höherer Temperatur lassen sich unter Ammoniak-Abspaltung neue lineare Hochpolymere gewinnen, die vermutlich entweder Dihydrotetrazinringe I oder N-Aminotriazolringe II enthalten:





Die Verfasser entscheiden sich für das Vorliegen der Gruppierung II und zwar aus folgenden Gründen: Bei mäßigen Temperaturen erhaltene Vorkondensate färben sich an der Luft dunkelrot, vermutlich infolge der Entstehung von symm. 1, 2, 4, 5-Tetrazinen aus Dihydrotetrazinen. Diese Färbung tritt bei den hochkondensierten Produkten nicht auf. Ferner waren bei Modellversuchen mit Monocarbonsäurenitrilen bei den in Frage kommenden Temperaturen keine Dihydrotetrazine mehr vorhanden. Der thermische Beständigkeitsbereich dieser Ringe scheint um so tiefer zu liegen, je höhere Homologe der Nitrile verwendet werden. Vermutlich sind daher auch die aus Adipin- und Sebacinsäurenitril hergestellten Hochpolymeren als Polyalkylen-4-N-amino-1, 2, 4-triazole aufzufassen. — Vielleicht sind die Kaltverstreckbarkeit dieser Hochpolymeren, die Streckgrenze und die dabei erzielte Festigkeitserhöhung durch Annahme von Wasserstoffbrücken zwischen Aminogruppen und tertiärem Stickstoff benachbarter Fadenmoleküle zu erklären.

Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soeben erschien:

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Grundriß der Kolloidkunde

Von **Dr. Erich Manegold**

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI/84 Seiten mit 45 Abbildungen, 1949 — Preis brosch. DM 5,50

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Biokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt 1 Prospekt des Verlages Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt bei.

Soeben erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,— (Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen, 1949 — Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur,* dem *Chemieingenieur,* dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Der Verfasser hat die angewandte Thermodynamik um ein wertvolles und originelles Buch bereichert. In einer Geschlossenheit und der methodisch-konsequenten Durchführung der Beweisführungen stellt das Buch eine bewundernswürdige Leistung eines an verantwortlicher Stelle in der chemisch-technischen Industrie tätigen Fachmannes dar. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet. *R. Plank in:* ***VDI-Zeitschrift***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT